

S. 2.  
1912.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL

No. 4.

# ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 37. Heft 4.

DER GANZEN REIHE 342. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1912.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

*(Ausgegeben am 26. März 1912.)*

# Inhalt.

	Seite
1. J. Koenigsberger und K. K�pferer. Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern . . . . .	601
2. Max Planck. �ber die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung . . . . .	642
3. Morris Owen. Magnetochemische Untersuchungen. Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. II . . . . .	657
4. Edgar Meyer. �ber die Struktur der $\gamma$ -Strahlen. II . . . . .	700
5. W. Matthies. Findet im Quecksilber-Vakuumlichtbogen ein elektrischer Massentransport statt und tritt an der Hg-Anode ein von der Stromdichte und dem Anodenfalle abhängiger Reaktionsdruck auf? Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. A. Perot: „Sur la luminescence de l'arc au mercure dans le vide“ . . . . .	721
6. Adolf Heydweiller. �ber physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. III. Die Ionenmoduln der Dichte im Wasser . . . . .	739
7. Ernst Lamla. �ber die Hydrodynamik des Relativitätsprinzips . . . . .	772
8. Mieczyslaw Wolfke. �ber die Abbildung eines durchlässigen Gitters . . . . .	797
9. P. Lasareff. �ber das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum . . . . .	812
10. F. Lunkeneimer. Entgegnung auf Hrn. Starks Bemerkung zu meiner Abhandlung über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum . . . . .	825
11. A. Einstein. Thermodynamische Begründung des photochemischen �quivalentgesetzes . . . . .	832
12. O. Lummer und F. Reiche. Bemerkung zur Abhandlung von L. Mandelstam: „Zur Abbeschen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung“ . . . . .	839
13. J. Koenigsberger und K. Kilchling. Zu P. Zeeman, Considerations concerning light radiation usw. . . . .	845
14. A. Brandt. �ber die innere latente Verdampfungswärme . . . . .	847

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien**  bernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu  berschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.







# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 37.

## 1. Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern;

von J. Koenigsberger u. K. Küpferer.<sup>1)</sup>

### 1. Messung der Absorptionskonstante.

Die Methoden zur Bestimmung von  $\kappa'$  sind wesentlich zwei:

1. Für  $\kappa'$  größer als 1 ist die Methode von Jamin-Quincke mit Bestimmung von Hauptazimut und Haupteinfallswinkel am besten. Die direkte Bestimmung der Absorption ist für große  $\kappa'$  ungenau, weil man um genügende Durchlässigkeit zu erhalten, so dünne Schichten nehmen muß, daß deren Dickenbestimmung inexakt wird. Das ist z. B. der Fall bei Metallen.

2. Für  $\kappa'$  kleiner als 1 ist dagegen die Bestimmung nach Jamin-Quincke nicht genauer als die direkte Messung. Sie wird sogar ungenauer, wenn  $\kappa' < 0,2$  ist, weil sie dann durch sekundäre Ursachen wie Oberflächenschichten und nicht vollkommen spiegelnde Oberfläche der Farbstoffe zu sehr beeinflußt wird. Man erhält, wie G. Horn<sup>2)</sup> gezeigt hat, wenn  $\kappa' < 0,01$  ist, sogar der Größenordnung und dem Gang nach falsche Werte. Die direkte Bestimmung ist für  $\kappa' \leq 0,8$  vorzuziehen; man kann dann die Schichtdicken so groß wählen, daß sie sich ganz exakt bestimmen lassen. Das gilt z. B. für die meisten Farbstoffe. So ist für Farbstoffe eine Dicke von etwa 60 bis 400  $\mu\mu$  für die Absorptionsbestimmung am günstigsten. Diese Dicken lassen sich aber, wie aus der Übereinstimmung verschiedener Methoden (vgl. p. 612) folgt, auf 1—2 Proz. also genügend genau bestimmen. Dasselbe gilt noch weit mehr für Dämpfe.

1) Die Einzelheiten der Messungen werden genauer von dem einen von uns an anderer Stelle beschrieben werden.

2) G. Horn, N. Jahrb. f. Min. Beil. 12. p. 307. 1898.

## 2. Neue Methode der Herstellung der Farbstoffschichten.

Zur Herstellung von Farbstoffschichten, an denen die Absorption des Lichtes untersucht werden sollte, ist früher das von A. Pflüger<sup>1)</sup> empfohlene Verfahren (Verdunsten einer alkoholischen Lösung) angewendet worden. Bei Dianilido-anthrachinon erhält man aus einer alkoholischen Lösung eine brauchbare Schicht. Von Indigo und Alizarin können dagegen keine genügend konzentrierten Lösungen in Alkohol, Benzol, Chloroform usw. für diese Zwecke hergestellt werden.

Da diese Farbstoffe sich leicht verdampfen lassen, kann man den Dampf durch rasche Sublimation im Vakuum an Glasplatten in spiegelnder Schicht niederschlagen. Das Verfahren ist folgendes: Der Farbstoff wird in die Glaskugel *K* gebracht, die abgeschliffene Öffnung an der Erweiterung des Halses durch eine Glasplatte *P* mit Siegelack luftdicht verschlossen; der Apparat wird nun an die Luftpumpe angesetzt



Fig. 1.

und evakuiert, bis der mit dem McLeod gemessene Druck nur noch ca.  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$  mm beträgt. Durch geschicktes Erhitzen des Glasapparates mit dem Bunsenbrenner gelingt es dann, den Dampf an der durch eine Kupferplatte gekühlten Glasplatte *P* als gleichmäßige, dünne, *spiegelnde Schicht* niederzuschlagen. Unter dem Mikroskop erwies sich auch bei 1000 facher Vergrößerung die Schicht als vollkommen homogen und in polarisiertem Licht als isotrop.

## 3. Messung der Durchlässigkeit.

Zur Messung der Absorption wurde das von J. Koenigsberger konstruierte Spektralmikrophotometer verwendet, in der gleichen Anordnung, wie es zuvor von K. Kilchling<sup>2)</sup> benutzt wurde und l. c. beschrieben ist. Als Lichtquelle

1) A. Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 173. 1898.

2) Vgl. K. Kilchling, Inaug.-Diss. § 2. Freiburg i. B. 1909.

diente Auerbrenner, Quecksilberbogenlampe und für die Messungen im äußersten Rot eine sehr gut regulierte, gleichmäßiges Licht ausstrahlende Kohlenbogenlampe. Das Verhältnis  $d$  der durchgelassenen Lichtmenge zur ankommenden ist hierbei bestimmt durch  $d = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \alpha}$ , wo  $\alpha$  der Nullstellung entspricht.<sup>1)</sup> Die Nullpunkte wurden für die verschiedenen Farben und Lichtquellen jeweils gesondert bestimmt. Für die Fehlerberechnung gilt genau dasselbe, was bei K. Kilchling<sup>1)</sup> ausgeführt ist.

Indigo und Alizarin puriss. mehrfach sublimiert verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. A. Bernthsen, Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Die Anthrachinonfarbstoffe, die ebenfalls ganz rein waren, verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. L. Gattermann Direktor des Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.

Hier sind gleich die Mittelwerte der Durchlässigkeit gegeben.

Indigo.		Dianilido-anthrachinon.	
$\lambda \mu\mu$	$d$	$\lambda$	$d$
700	0,047	688	0,787
688	0,042	636	0,635
678	0,030	578	0,290
668	0,039	546	0,157
650	0,049	533	0,181
636	0,060	478	0,384
578	0,142	436	0,670
546	0,193		
533	0,221		
504	0,329		
436	0,617		

Alizarin.

$\lambda$	$d$	$\lambda$	$d$
688	0,503	533	0,257
636	0,470	504	0,109
574	0,391	478	0,056

1) l. c.

Indigo und Dianilido-anthrachinon zeigen ein Minimum der Durchlässigkeit, also Maximum der Absorption bei  $\lambda = 678 \mu\mu$  bzw.  $\lambda = 533 \mu\mu$ .

Bei Alizarin konnte ein solches im sichtbaren Gebiet des Spektrums nicht mehr festgestellt werden.

Das Farbstoffpräparat war bei der Messung so aufgestellt, daß das Licht zuerst durch die Farbschicht und dann durch die Glasplatte, an der die Schicht haftet, hindurchgeht. Der gesamte Intensitätsverlust, den das Licht hierbei erleidet, setzt sich zusammen aus folgenden Faktoren: 1. aus dem Reflexionsverlust an der Farbschicht; 2. aus der Absorption in dieser Schicht und schließlich noch 3. aus dem Reflexionsverlust des Lichtes an der Glasplatte. Nennt man die Intensität des ankommenden Lichtes  $J_0$ , die nach dem Durchgang durch das Präparat noch in das Photometer gelangende  $J$ , so darf annäherungsweise gesetzt werden:

$$J = J_0 \cdot e^{-a l} \cdot (1 - R) \cdot (1 - r).$$

$R$  = Reflexionsvermögen der Farbschicht,

$r$  = " " " " Glasplatte,

$l$  = Dicke der Farbstoffschicht,

$$a = \frac{4 \pi x'}{\lambda} \left( \begin{array}{l} x' = n x = \text{Absorptionskoeffizient,} \\ x = \text{Absorptionsindex,} \end{array} \right)$$

oder

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a l} (1 - R) (1 - r).$$

$J/J_0$  ist aber gerade das durch das Photometer bestimmte Durchlässigkeitsverhältnis  $d$ , also

$$d = e^{-a l} \cdot (1 - R) (1 - r).$$

Aus dieser Formel kann zunächst näherungsweise  $a$  und dann  $x$  berechnet werden.

#### 4. Reflexionsbeobachtungen.

Die sonst für die Ermittlung des Reflexionsvermögens angewendete Berechnung aus den Brechungsindizes wurde hier nicht eingeschlagen, sondern direkt die Reflexion photometrisch gemessen, denn die Berechnung des Reflexionsvermögens aus den Brechungsindizes ist, wie Lord Rayleigh gezeigt hat, bei vielen Substanzen nicht exakt. Das zeigte sich auch hier



durch direkte Bestimmung des Reflexionsvermögens einer der gebrauchten Glasplatten mit dem Photometer und durch Berechnung aus ihren Brechungsindizes. An solch älteren mit Alkali-Wasserhaut überzogenen Glasplatten können Unterschiede bis zu 25 Proz. der einen Messung gegenüber der Berechnung ergeben. Zur Ermittlung der bei den Durchlässigkeitsbeobachtungen wirklich erlittenen Reflexionsverluste dürfte daher ihre direkte Bestimmung durch das Photometer in diesem Falle richtiger sein. Das Verfahren hierzu ist folgendes<sup>1)</sup>:

Unmittelbar neben dem Photometer ist der Auerbrenner aufgestellt; sein Licht fällt durch eine Linse auf Glasplatte und Farbstoffschicht, wird hier reflektiert und gelangt dann in das Photometer. Das Farbschichtpräparat ist so gegenüber Auerbrenner und Photometer orientiert, daß für die Lichtstrahlen nahezu senkrechte Reflexion stattfindet. Mit dem Photometer bestimmt man hierbei das Verhältnis der Intensitäten des an Glas reflektierten Lichtes  $J_G$  zu der am Farbstoff reflektierten  $J_F$  durch die Beziehung:

$$\frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \alpha} = \frac{J_G}{J_F}.$$

Die Nullstellung wird dadurch erhalten, daß man das Licht nur an Glas oder nur an Farbschicht reflektieren läßt; beides ergibt dasselbe  $\alpha$ .

Nun ist das Reflexionsvermögen gegeben durch das Verhältnis der senkrecht reflektierten Intensität (mit  $J_G$ ,  $J_F$  usw. bezeichnet) zur einfallenden Intensität  $J_0$  (wobei  $J_0 = 1$  gesetzt wird). Danach ist das Reflexionsvermögen des Farbstoffes  $R = J_F/J_0$  und das des Glases  $r = J_G/J_0$ . Um diese beiden Größen  $R$  und  $r$  zu erhalten, verfahren wir so:

Es ist zunächst  $J_G/J_F = R'$  gemessen. Neben dieselbe Glasplatte wurde eine sehr gut gereinigte Quarzplatte, deren Reflexionsvermögen  $J_Q/J_0$  von dem einen von uns früher bestimmt worden war und die als unveränderliche Reflexionsnormale benutzt werden konnte, gebracht.

Im Photometer vergleiche man das an der Glasplatte

1) Vgl. Lord Rayleigh, Physik. Zeitschr. 4. p. 494. 1903.

reflektierte Licht mit dem an der Quarzplatte reflektierten, und erhält dadurch:

$$\frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \alpha} = \frac{J_G}{J_Q} (= r'),$$

Aus diesen drei Größen  $R$ ,  $r'$  und  $J_Q/J_0$  wird  $R$  und  $r$  berechnet. Die Rechnungen sind im folgenden ausgeführt.

Das Licht wurde an der vorderen und hinteren Fläche der Quarzplatte reflektiert, während an den Glasplatten nur einmalige Reflexion stattfand — die hintere Fläche war jeweils geschwärzt.

Das Reflexionsvermögen  $\varrho$  der Quarzplatte ist:

$\lambda$	$\varrho$
484	0,0692
508	0,0680
589	0,0671
656	0,0666

#### a) Reflexionsvermögen von Indigo.

Die photometrischen Messungen ergaben folgende Resultate:

$\lambda$	$R'$	$\lambda$	$R'$
710	0,259	636	0,383
678	0,289	583	0,615
659	0,323	504	0,649

Hierzu ist zu bemerken, daß, wie auch mit bloßem Auge schon deutlich zu erkennen, Indigo besser reflektiert als Glas

$\lambda$	$r'$
636	0,483
574	0,465
533	0,452

Aus  $r' = J_G/J_Q$  und  $\varrho_2 = J_Q/J_0$  erhält man das wahre Reflexionsvermögen  $r$  der Glasplatte zu:

$$r = \varrho_2 \cdot r' = J_G/J_0.$$

$\lambda$	$r$
636	0,0822
574	0,0813
538	0,0806

Die Kurve für  $r$  zeigt nahezu linearen Verlauf.

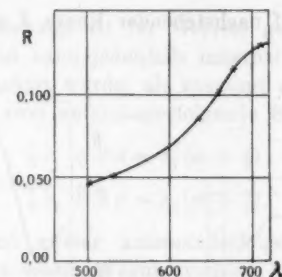
Das Reflexionsvermögen  $R$  von Indigo ergibt sich nunmehr aus:

$$R = \frac{J_F}{J_0} = \frac{r}{R} = \frac{J_0}{J_0} : \frac{J_F}{J_0}$$

$\lambda$	$R$	$\lambda$	$R$
710	0,129	636	0,084
678	0,114	538	0,050
659	0,101	504	0,046

Also für rotes Licht einen Reflexionskoeffizienten von ca. 12 Proz. Das entspricht auch der starken roten Reflexionsfarbe der Indigofarbschichten.

Die Werte sind auf der Kurve aufgetragen; sie stellen, was wohl zu beachten, das Reflexionsvermögen für die Indigoschicht von der p. 611 angegebenen Dicke dar.



Reflexionsvermögen  $R$  von Indigo.

Kurve 1.

b) Reflexionsvermögen von Dianilido-anthrachinon.

Bezüglich der einzelnen Daten vgl. p. 601, Anm. 1. Hier ist nur das Resultat angeben.

$\lambda$	$R$	$\lambda$	$R$
668	0,073	574	0,063
636	0,087	556	0,057
595	0,072	533	0,047

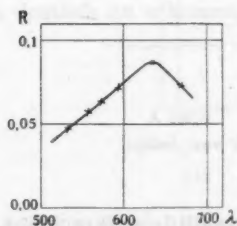
Die Werte sind auf nachstehender Kurve 2 aufgetragen.

c) Reflexionsvermögen von Alizarin.

Für die Herstellung der Alizarinschicht wurde die gleiche Glassorte verwendet wie bei der Indigoschicht. Für  $r$  ergeben sich dieselben Werte wie in p. 607 oben. Mit bloßem Auge ist deutlich zu erkennen, daß die Alizarinschicht schlechter reflektiert als die Glasplatte.

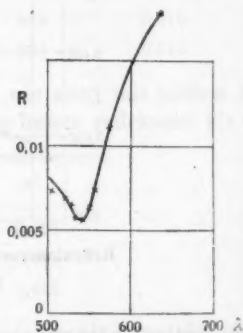
$\lambda$	$R$	$\lambda$	$R$
636	0,0180	533	0,0057
574	0,0111	527	65
556	0,0074	520	69
548	0,0064	504	73
540	58		

Die Werte sind auf nachstehender Kurve 3 aufgetragen.



Reflexionsvermögen  $R$   
von Dianitido-anthrachinon.

Kurve 2.



Reflexionsvermögen  $R$   
von Alizarin.

Kurve 3.

### 5. Dickenmessung.

Zur Bestimmung der Dicke der Farbschichten wurde die von W. Wernicke und O. Wiener angegebene und von R. Bender<sup>1)</sup> und dem einen von uns etwas abgeänderte Interferenzmethode verwandt: Auf die mit der Farbschicht belegte Glasplatte (1) wird eine zweite (2) Glasplatte fest aufgepreßt, während am Rande zwischen ihnen einige Stückchen dünnes Stanniolpapier gelegt sind, damit die Farbschicht hierbei nicht verletzt wird. Dieses Präparat wird senkrecht belichtet und durch den Spektrographen in senkrechter Richtung betrachtet. Die zwischen der ersten und zweiten Glasplatte vorhandene Luftschicht, ebenso die zwischen der zweiten Platte und der Farbschicht vorhandene geben im Spektrum Interferenzstreifen. Das von der zweiten Luftschicht herrührende Streifensystem ist gegenüber dem ersten etwas verschoben. Der Ort eines solchen Streifens ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\Delta \cdot \lambda + 2d = \lambda(m + \frac{1}{2}),$$

wobei

$d$  = Dicke der Luftschicht,

$\lambda$  = Wellenlänge des betreffenden Interferenzstreifens,

$\Delta$  = Phasenverschiebung,

$m$  = ganze Zahl.

Die Phasenverschiebung ist für Gebiete geringer Absorption praktisch =  $\frac{1}{2}$ , und kann jedenfalls innerhalb der Grenzen, in denen hier beobachtet wurde, als konstant angesehen werden. Dann gilt für je zwei aufeinanderfolgende Streifen:

$$\frac{1}{2} \lambda_1 + 2d = \lambda_1(m + \frac{1}{2}),$$

$$\frac{1}{2} \lambda_2 + 2d = \lambda_2(m + \frac{3}{2}),$$

denn der Abstand zweier aufeinanderfolgenden Interferenzstreifen entspricht einem Wegunterschied von  $\lambda$ . Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$m = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

und dieses  $m$  in die erste Gleichung eingesetzt  $d = \frac{\lambda_1}{2} \cdot m$ .

1) R. Bender u. J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 26. p. 763. 1908.

Zur Berechnung der Dicke  $d$  der Luftschicht ist also nötig, die Lage der einzelnen Interferenzstreifen in Wellenlängen festzustellen, was mit dem geeichten Spektrographen geschah. Auf diese Weise ist es möglich, aus den beiden Interferenzsystemen die Dicke  $d_1$  der Luftschicht zwischen den beiden Glasplatten und diejenige  $d_2$  zwischen der Farbschicht und Glasplatte (2) zu bestimmen; die Differenz beider  $d_1 - d_2$  ergibt die Dicke  $d$  der Farbstoffschicht.

Als Beispiel sei hier die Messung an einer Probeschicht von Dianilido-anthrachinon angeführt.

1. System der Interferenzstreifen von  $d_1$ :

	$\lambda$ in $\mu\mu$	$m$	$d_1$ in $\mu\mu$
1.	646	—	7100
2.	617	22	7085
3.	591	23	7090
4.	568	24	7100
5.	545	25	7080
6.	525	26	7085
7.	506	27	—

Im Mittel ist also  $d_1 = 7090 \mu\mu$ .

2. System der Interferenzstreifen von  $d_2$ :

	$\lambda$ in $\mu\mu$	$m$	$d_2$ in $\mu\mu$
1.	632	—	6952
2.	603	22	6934
3.	578	23	6936
4.	555	24	6937
5.	535	25	6955
6.	514	26	6940
7.	496	27	—

Im Mittel ist also  $d_2 = 6942 \mu\mu$ .

Somit ist die Dicke dieser Probeschicht

$$d = d_1 - d_2 = 7090 - 6942 = 148 \mu\mu.$$

Es ist für die Berechnung von  $m$  noch zu bemerken, daß aus  $\lambda_1 : (\lambda_1 - \lambda_2) = m$  stets eine ganze Zahl herauskommen sollte, also nötigenfalls auf solche aufgerundet werden muß; ferner



muß für jeden folgenden Interferenzstreifen  $m$  um 1 zunehmen; aus einer größeren Zahl von Streifen ergibt sich jedesmal die Reihenfolge dieser Zahlen  $m$ .

Um ein Urteil über die Sicherheit des absoluten Wertes dieser Dickenbestimmungen zu haben, wurde noch nach einer zweiten Methode verfahren. Der Weg, den das Licht, das an der Farbschicht reflektiert wird — bei demselben Präparat und derselben Anordnung wie vorhin —, zurücklegt, ist gegenüber dem an der ersten Glasplatte reflektierten gerade um  $2d$  kürzer als der letztere. Daher gilt für diesen Wegunterschied der zur Interferenz kommenden Lichtstrahlen die Beziehung:

$$2d = m \cdot \lambda + b \cdot \lambda,$$

wobei  $m \cdot \lambda$  ein ganzes Vielfaches von  $\lambda$  und  $b \cdot \lambda$  der die Verschiebung des Interferenzstreifens bedingende Bruchteil von  $\lambda$  ist. Die Größe  $b$  ist aus der Verschiebung der beiden Streifensysteme gegeneinander bestimmbar:

$$b = \frac{\text{Verschiebung}}{\text{Streifenabstand}} = \frac{v}{a},$$

also

$$d = \left( m + \frac{v}{a} \right) \frac{\lambda}{2} \quad (d = \text{Dicke der Farbschicht}).$$

Wird  $\lambda$  kleiner, d. h. für einen Interferenzstreifen weiter nach Violett zu, so wird  $2d/\lambda$  größer, folglich auch  $m + v/a$ ; demnach muß aber dann zuerst der Bruch  $v/a$  wachsen, d. h. da  $a$  nach kleineren Wellenlängen zu ebenfalls etwas zunimmt, muß  $v$  erst recht wachsen. Es läßt sich ohne weiteres mit bloßem Auge feststellen, ob  $v_1$  oder  $v_2$  nach kleineren Wellenlängen zu größer wird; daraus ergibt sich, nach welcher Richtung die Verschiebung zu rechnen ist. Unbestimmt ist in der obigen Gleichung  $m$ . Aus den Messungen nach der ersten Methode ergibt sich der ungefähre Wert von  $d$ ; danach ist aus obiger Gleichung sogleich zu erkennen, welches  $m$  hier gewählt werden muß. Diese zweite Methode gibt den einmal der Größenordnung nach festgelegten Wert für  $d$  genauer an. Als Beispiel sei gerade die oben gewählte einer Probedianilidoschicht auch hier wieder verwendet.

Es ergab sich  $m = 0$ .

$\lambda$	$d$	$\lambda$	$d$
632	139	555	145
602	141	534	145
578	143	515	138

Im Mittel ergibt sich hieraus  $d = 142 \mu\mu$ , w  hrend die erste Methode  $d = 148 \mu\mu$  ergeben hat. Eine derartige vollkommen gen  gende   bereinstimmung beider Methoden hat sich bei allen Messungen ergeben. Auch einzelne verschiedene Beobachtungsreihen, wie die oben angefu  hrte, mit jedesmaliger vollkommen neuer Einstellung ergeben sehr gute   bereinstimmung, z. B. f  r die Alizarinschicht  $d = 418, 419, 420 \mu\mu$ .

Wir erhielten so f  r die Schichten, an denen die Durchl  ssigkeit gemessen worden war:

Indigo . . . . .	$d = 480 \mu\mu$
Alizarin . . . . .	$d = 419 \mu\mu$
Dianilidoanthrachinon . . .	$d = 231 \mu\mu$

#### 6. Ab  nderung der Methode zur Berechnung von $\kappa'$ .

Aus der Gleichung p. 604:

$$d = e^{-\frac{4\pi\kappa' l}{\lambda}} (1 - r)(1 - R)$$

kann  $\kappa'$  angen  hert berechnet werden. Zur Ermittlung des exakten Wertes des Absorptionskoeffizienten wurde die Formel verwandt:

$$\kappa' = \frac{\lambda}{4\pi \cdot l \cdot \log e} \cdot \{\log(1 - r_{gf}) + \log(1 - r_{fl}) - \log(1 - r_{gl}) - \log d\}.$$

$r_{gf}$  = Reflexionsverm  gen zur Luft, das, aus der Farbstoffschicht kommend, an Glas reflektiert;

$r_{fl}$  = Reflexionsverm  gen aus Luft an Farbstoff;

$r_{gl}$  = " " " " Glas.

W  hrend aber l. c.<sup>1)</sup> zur Berechnung von  $r_{gf}$ ,  $r_{fl}$ ,  $r_{gl}$  die entsprechenden Brechungsindizes gebraucht wurden, sollen hier die gemessenen Gr   en  $r$  und  $R$  des vorigen § 4 herangezogen werden.

1) Ann. d. Phys. 28. p. 897. 1909.

Für  $r_{gl}$  setzen wir das § 4 gefundene  $r$  ein; die beiden anderen Größen  $r_n$  und  $r_{gf}$  müssen aus  $R$  berechnet werden. Wir unterscheiden hierfür folgende vier Fälle:

I. Fall: Es ist

$$\left\{ \begin{array}{l} x' < 0,4 \\ d > 0,08 \end{array} \right\}$$

Das gemessene Reflexionsvermögen  $R$  der Farbschicht setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

Von der einfallenden Intensität  $J_0$  des Lichtes wird zunächst ein Teil an der äußeren Oberfläche der Farbschicht reflektiert  $= J_0 \cdot r_n$ ; es kann also noch in die Schicht eindringen:  $= J_0 (1 - r_n)$ ; davon wird ein Teil absorbiert:  $= J_0 (1 - r_n) \cdot e^{-a l}$ ; an der Fläche, in der Glasplatte und Farbschicht zusammenstoßen, findet wieder Reflexion statt; die Intensität dieses reflektierten Lichtes ist:  $= J_0 (1 - r_n) e^{-a l} \cdot r_{gf}$ ; diese wird beim Rückweg durch die Schicht nochmals absorbiert zu:  $J_0 (1 - r_n) e^{-2 a l} \cdot r_{gf}$ ; an der Grenzfläche Farbstoff-Luft angekommen, erleidet der Lichtstrahl nochmalige Reflexion, so daß der endlich wieder aus der Farbstoffschicht in die Luft austretende Strahl noch die Intensität:  $= J_0 (1 - r_n)^2 \cdot e^{-2 a l} \cdot r_{gf}$  besitzt; diese, vereinigt mit dem schon anfangs reflektierten Licht  $J_0 \cdot r_n$ , ergibt zusammen die gesamte Intensität  $J$  des an der Schicht reflektierten Lichtes, die nun in das Photometer zur Vergleichung gelangen kann, also:

$$J = J_0 \cdot [r_n + r_{gf} (1 - r_n)^2 \cdot e^{-2 a l}]$$

oder:

$$\frac{J}{J_0} = R = r_n + r_{gf} \cdot (1 - r_n)^2 \cdot e^{-2 a l}.$$

Aus dieser letzten Gleichung werden nun durch ein Annäherungsverfahren  $r_n$  und  $r_{gf}$  berechnet:

Es sei zur Abkürzung:

$$r_n = x, \quad r_{gf} = y, \quad e^{-2 a l} = c,$$

also:

$$R = x + y (1 - x)^2 \cdot c = x + y \cdot c - 2 x y c + y x^2 c.$$

Da  $x$  sehr klein ist, kann das Glied mit  $x^2$  vernachlässigt werden:  $R = x + y \cdot c - 2 x y c$ . Setzt man ferner angenähert

$y = r$  ( $r$  = Reflexionsvermögen des Glases) so erhält man aus obiger Gleichung:  $x = \frac{R - r c}{1 - 2 r c}$ .  $y = r_{gf}$  ist das Reflexionsvermögen für Licht aus Farbstoff an Glas, also gegeben durch

die bekannte Beziehung:  $y = \frac{\left(\frac{n_0}{n} - 1\right)^2}{\left(\frac{n_0}{n} + 1\right)^2}$  ( $n_0$  = Brechungsexponent des Glases, auf dem die Farbschicht haftet;  $n$  = Brechungsexponent des Farbstoffes), während für  $x$  gilt:  $x = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ .

Beide Gleichungen geben:

$$\sqrt{y} = \frac{\sqrt{x} \cdot (1 + n_0) + (1 - n_0)}{\sqrt{x} \cdot (1 - n_0) + (1 + n_0)}.$$

In diese Gleichung setzt man den oben gewonnenen Wert von  $x$  ein; das hieraus berechnete  $y$  wird nun wieder eingesetzt in:

$$R = x + y(1 - x)^2 \cdot c$$

und jetzt  $x$  nochmals genauer berechnet, dieses dann von neuem eingesetzt in die obige Formel und  $y$  genauer berechnet, also eine Annäherungsrechnung, die meistens schon bei der ersten Durchrechnung zu der gewünschten Genauigkeit führte. Die so erhaltenen Werte für  $r_n$  und  $r_{gf}$  führt man dann in p. 612 angegebene Formel ein zur exakten Berechnung von  $x'$ .

II. Fall. Es ist:

$$\left\{ \begin{array}{l} x' < 0,4 \\ d < 0,08 \end{array} \right\},$$

$r_n = R$  aus  $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$  und  $n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}$ , erhält man den Brechungsexponenten  $n$  des Farbstoffes, dies wird eingesetzt in  $r_{gf} = \frac{(n-n_0)^2}{(n+n_0)^2}$  zur Bestimmung von  $r_{gf}$ . Dann sind wieder  $r_n$  und  $r_{gf}$  gegeben für die Formel für  $x'$ .

III. Fall. Es ist:

$$\left\{ \begin{array}{l} x' > 0,4 \\ d < 0,2 \end{array} \right\}.$$

Hier darf in den Reflexionsformeln  $\kappa'$  nicht mehr vernachlässigt werden. Man setzt wieder  $r_{fl} = R$ ; aus

$$r_{fl} = R = \frac{(n-1)^2 + \kappa'^2}{(n+1)^2 + \kappa'^2}$$

erhält man, da  $\kappa'$  angenähert bekannt ist,  $n$ , das in die entsprechende Gleichung eingesetzt wird:

$$r_{fg} = \frac{(n-n_0)^2 + \kappa'^2}{(n+n_0)^2 + \kappa'^2}$$

Diese  $r_{fg}$  und  $r_{fl}$  dienen dann wieder zur genauen Berechnung von  $\kappa'$ .

IV. Fall. Das ist der allgemein anwendbare aber mühsamste Weg. Es ist:

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa' > 0,4 \\ d > 0,2 \end{array} \right\}.$$

Man setzt zuerst  $r_{fl} = R$ , berechnet hiermit  $n$ , wie bei Fall III, und dann angenähert  $r_{fg}$ . Diesen so erhaltenen Wert  $r_{fg}$  führt man in die Formel:

$$R = r_{fl} + r_{fg}(1 - r_{fl})^2 \cdot e^{-2\alpha l}$$

ein und berechnet jetzt hieraus  $r_{fl}$  genauer, dann, wie bei Fall I, wieder  $r_{fg} = y$  usw. Die schließlich ermittelten genauen Werte von  $r_{fg}$  und  $r_{fl}$  gehen dann in die Formel für  $\kappa'$  (p. 612) ein.

Bezüglich der Ausführung der Berechnungen nach diesen Formeln vgl. die Beispiele bei K. Kupperer, l. c. Die angenähert berechneten  $\kappa'$  weichen übrigens von den nach den obigen Formeln exakt berechneten nur wenig ab; z. B.

angenähert  $\kappa' = 0,141$ ; exakt  $\kappa' = 0,148$ ;

oder

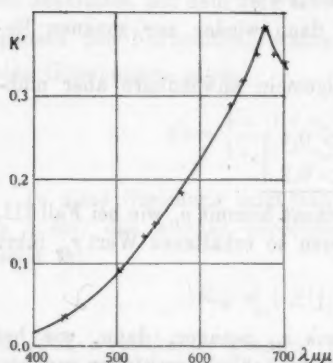
„  $\kappa' = 0,343$ ; „  $\kappa' = 0,349$ .

Absorptionskoeffizient von Indigo.

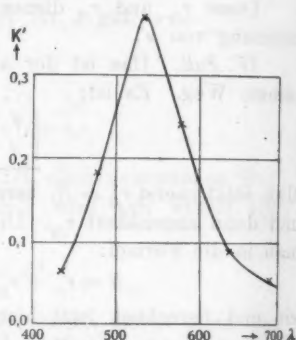
$\lambda$	$\kappa'$	$\lambda$	$\kappa'$
700	0,341	578	0,185
688	0,349	546	0,147
678	0,383	533	0,132
668	0,350	504	0,092
650	0,318	486	0,085
636	0,291		

## Absorptionskoeffizient von Dianilido-anthrachinon.

$\lambda$	$\kappa'$	$\lambda$	$\kappa'$
688	0,055	533	0,372
636	0,090	478	0,183
578	0,241	486	0,065
546	0,346		

Absorptionskoeffizient  $\kappa'$   
Indigo (fest).

Kurve 4.

Absorptionskoeffizient  $\kappa'$   
Dianilido-anthrachinon (fest).

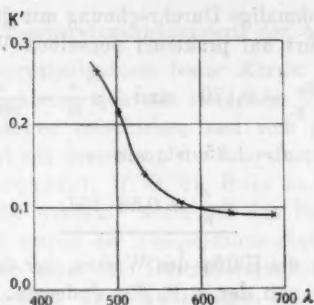
Kurve 5.

Die Einheitlichkeit des Absorptionsstreifens des Dianilido-anthrachinon, der soweit gemessen genau die theoretisch verlangte Form hat, ist besonders beachtenswert, weil mitunter die irr hmliche Ansicht ge uert wird, daß die reinen Farbstoffe zusammengesetzte Absorptionsgebiete besitzen. Warum letzteres häufiger vorzukommen scheint, ist im 13. Abschnitt erörtert.

## Absorptionskoeffizient von Alizarin.

$\lambda$	$\kappa'$	$\lambda$	$\kappa'$
688	0,092	533	0,140
636	0,094	504	0,214
574	0,105	478	0,264




 Absorptionskoeffizient  $\alpha'$  Alizarin (fest).

Kurve 6.

 7. Berechnung von  $p \frac{e}{m}$  und Dämpfungskonstante  $g'$ .

Es sind die von K. Kilchling<sup>1)</sup> und dem einen von uns entwickelten Formeln benutzt worden.

*Dianilido-anthrachinon*

$$\lambda'_{\text{Max.}} = 533 \mu\mu; \quad \lambda'_m = 543 \mu\mu; \quad \alpha'_m = 0,355.$$

Aus der Formel

$$(2\alpha'_m + 1)^2 - 1 = \frac{1}{\beta_m'^2}$$

ergibt sich  $\beta'_m = 1,33$ . Man setzt dann in erster Annäherung  $\beta'_m = \beta_1$  und berechnet aus

$$\alpha_1'^2 = \frac{\sqrt{\beta_1'^2 + \beta_1'^2} - \beta_1'^2}{2(1 + \beta_1'^2)}, \quad \alpha_1' = 0,28,$$

wozu  $\lambda_1 = 504 \mu\mu$  gehört; hieraus ergibt sich  $c = 0,86$  und  $g_0 = 0,0508$ . Dieser Wert wird zur genaueren Berechnung von  $\beta_1$  verwandt:

$$\beta_1'^2 = \beta_m'^2 \frac{1 + 2g_0}{1 - g_0} = 2,04,$$

woraus

$$\alpha_1'^2 = 0,27; \quad \lambda_1 = 502 \mu\mu; \quad g_0 = 0,536$$

1) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Ann. d. Phys. 28. p. 913. 1909.

folgt. Eine nochmalige Durchrechnung mit diesem genauer bestimmten  $g_0$  führt auf praktisch denselben Wert 0,537:

$$g = \frac{3g_0}{1-g_0} = 0,170 \quad \text{und} \quad p \frac{e}{m} = \frac{\pi \cdot M \cdot g}{9680 \cdot d \cdot \lambda_m^{1/2}};$$

worin  $M = 390$ ;  $d = 1,25$  ist; also

$$p \frac{e}{m} = 0,58 \cdot 10^7.$$

Dieser Wert ist die Hälfte des Wertes, der für  $p(e/m)$  (optisch) zu erwarten ist und der z. B. für Jodeosin, Cyanin, Fuchsin erhalten wird. Die einfachste Erklärung wäre die Annahme des Doppelmolek ls im festen Zustand; doch müßte dann das die Farbe gebende schwingende Elektron im Doppelmolek l nur einmal vorhanden sein. Wir können auf diese mehr chemischen Fragen hier nicht näher eingehen.

Die Berechnung der Dämpfungskonstante  $g'$  ist jetzt sehr einfach:  $g' = g \lambda \cdot \beta$ ; aus  $\lambda = 543 \mu\mu$  ergibt sich z. B.  $g' = 1,2 \cdot 10^{-5}$ , aus  $\lambda = 502 \mu\mu$  ebenfalls  $1,2 \cdot 10^{-5}$ . Der Wert von  $g'$  ist wie bei den meisten Substanzen von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-5}$ .

#### Indigoblau.

Ganz analog ist die Rechnungsmethode bei Indigoblau. Man findet  $\lambda_1$  in erster Annäherung  $= 631 \mu\mu$ , in zweiter  $= 623 \mu\mu$ , in dritter  $= 622 \mu\mu$  und  $g = 0,224$ . Aus

$$M = 262, \quad d = 1,146, \quad \lambda'_m = 688 \mu\mu$$

ergibt sich

$$p \frac{e}{m} = 0,28 \cdot 10^7.$$

Auch dieser Wert ist kleiner und zwar etwa  $1/4$  des normalen  $e/m$  für Farbstoffe. Wenn man noch die Absorptionskurven des dampfförmigen Indigoblau betrachtet, so könnte man annehmen, daß auch im festen Indigoblau zwei Indigoderivate mit verschiedener Absorption vorliegen, deren Molekulargewicht das Doppelte des Wertes 260 wären. Doch sind auch andere Erklärungsmöglichkeiten denkbar. Die Dämpfungskonstante  $g'$  berechnet sich aus  $\lambda = 688 \mu\mu = 2,1 \cdot 10^{-5}$ , aus  $\lambda = 622 \mu\mu$  zu  $2,1 \cdot 10^{-5}$ , ist also auch hier von der Größenordnung  $10^{-5}$ .

8. Über die Temperaturabhängigkeit der Absorption.

Daß die Absorptionsgebiete fester Körper im Ultraviolett und sichtbaren Spektrum sich mit steigender Temperatur nach größeren Wellenlängen verschieben und sich gleichzeitig verbreitern, ist zuerst von dem einen von uns, dann von K. Kilchling, von J. Becquerel, H. G. du Bois und J. Elias und anderen festgestellt werden. Auch bei den hier untersuchten festen Substanzen wurde der Temperatureinfluß gemessen. In folgenden Tabellen sind die Durchlässigkeiten bei 20° und 100° zusammengestellt. Ihre Änderungen sind so gering, daß sie ohne weiteres den Änderungen von  $\alpha'$  entsprechen.

*Alizarin.*

$\lambda$	18°	113°
636	0,356	0,347
550	0,142	0,170
504	0,026	0,027

Das Maximum liegt im Ultraviolett. Steigende Temperatur muß also infolge der Verschiebung nach größeren Wellenlängen weiter weg vom Maximum eine Abnahme der Durchlässigkeit, in der Nähe des Maximums aber, wenn die Verbreiterung überwiegt, eine Zunahme der Durchlässigkeit bewirken. Ersteres gilt für  $\lambda = 636$  und  $\lambda = 550$ ; letzteres trifft schon für  $\lambda = 504$  zu.

*1-5-Dianilidoanthrachinon.*

$\lambda$	18°	100°
688	0,787	0,787
636	0,634	0,627
578	0,290	0,307
546	0,157	0,176
533	0,131	0,152
478	0,334	0,319
436	0,670	0,604

Bei dieser Substanz wird das Maximum um etwa  $5\mu$  nach Rot verschoben. Es überwiegt wesentlich die Verbreite-

rung, die das Maximum abflacht und daher zwischen  $578\mu$  und  $533\mu$  die Durchlässigkeit vermehrt. Im Violett rückt mit steigender Temperatur ein Maximum eines zweiten Absorptionsgebietes im Ultraviolett näher und vermindert die Durchlässigkeit.

*Indigoblau.*

$\lambda$ in $\mu$	18°	130°
688	0,042	0,046
686	0,060	0,058
578	0,142	0,147
546	0,193	0,206
533	0,221	0,226
504	0,329	0,336
486	0,614	0,596

Das Maximum liegt im äußersten Rot; daher gibt hier im sichtbaren Gebiet die vereinte Wirkung von Verschiebung und Verbreiterung eine Vermehrung der Durchlässigkeit.

Nur für  $\lambda = 486$  nähert sich ein Absorptionsgebiet aus dem Ultraviolett und gibt daher eine Verminderung.

9. Die Messung der Absorption in gefärbten Dämpfen.

Von dem zu untersuchenden Körper wird eine kleine Menge in eine schwer schmelzbare Glaskugel von ca. 4,5 cm Durchmesser gebracht, diese an die Gaedepumpe angesetzt und unter schwachem Erhitzen evakuiert, bis der Druck nur noch ungefähr  $\frac{1}{1000}$  mm beträgt; hernach wird der Hals der Kugel vorsichtig abgeschmolzen. Um den Körper zum Verdampfen zu bringen, wurde die Kugel in ein großes heizbares Luftbad gebracht, dessen Temperatur gemessen wurde. Die meisten von ganz untersuchten Körper sind schon bei ca. 300–400° vollkommen dampfförmig, eine Temperatur, die mit dem Luftbad leicht erreicht wurde.

Das von einem Auerbrenner kommende Licht gelangt durch den Ofen und die Glaskugel hindurch in den Spektrographen. Rechtwinkelig zu diesem Strahlengang trifft ein

Lichtstrahl von einem zweiten Auerbrenner auf ein totalreflektierendes Glasprisma, das vor der einen Hälfte des Spaltes des Spektrographen angebracht ist. Dadurch sieht man direkt unter dem ersten Spektrum ein zweites Vergleichsspektrum. Auerbrenner lassen sich abgesehen von den Abendstunden sehr gut konstant halten.

Zunächst wird durch Regulierung der Gaszufuhr des zweiten Brenners und Veränderung des Abstandes das Vergleichsspektrum von der gleichen Helligkeit zu erhalten gesucht wie das erste Spektrum. Hierbei geht das Licht durch die nicht erhitzte Glaskugel. Der feste Farbstoff sitzt dann an der Glaswand außerhalb des Lichtweges, was durch Sublimation leicht bewerkstelligt wird. Diese Gleichheit muß sich natürlich auf alle Teile des Spektrums beziehen. Nun wird der Ofen erhitzt, bis die Kugel mit dem Dampf erfüllt ist; das erste Spektrum zeigt dann z. B. bei Indigodampf in den beiden äußersten Teilen des Spektrums die gleiche Helligkeit wie das Vergleichsspektrum, während der mittlere Teil durch kontinuierliche Absorption mit einem Maximum im Grün bedeutend geschwächt ist.

Um nun die Größe  $d$  der Absorption für die einzelnen Wellenlängen zu bestimmen, verfahren wir so: Dicht vor den Spalt zu dem Weg des Lichtstrahles, der das Vergleichsspektrum erzeugt, bringt man einen mit Millimetereinteilung versehenen Rauchglaskeil, dessen Absorption früher von dem einen von uns für jeden Millimeter für verschiedene Wellenlängen genau bestimmt worden war und sucht im Absorptionsspektrum diejenige Wellenlänge auf, deren Helligkeit gleich der derselben Wellenlänge im Vergleichsspektrum ist. Dieses  $\lambda$  hat dann gerade die Absorption des Teiles des Rauchglaskeiles, der in den Weg des Lichtstrahles gestellt ist. Indem wir mehrere Keile mit verschiedenem Absorptionsvermögen benützen, war es möglich, das ganze Spektrum durchzumessen. Das Aufsuchen und Vergleichen der Helligkeit in den beiden Spektren geschieht mit einer engen Blende, die bewirkt, daß gleichzeitig nur ein schmaler Teil beider Spektren im Gesichtsfeld erscheint.

Es ist von großer Wichtigkeit für die photometrische Messung — ebenso auch zur Bestimmung der Dampfdichte in

den Glaskugeln —, daß der zu untersuchende Körper *vollständig* verdampft ist. Durch ein seitliches Fenster im Ofen wurde festgestellt, wann keine feste Substanz mehr in der Kugel vorhanden war.

Ferner wurde für die Stelle maximaler Absorption und noch eine andere Stelle im Absorptionsspektrum durch die vorhin genannte Methode die Größe der Absorption bestimmt. Steigert man die Temperatur um ca.  $20-40^{\circ}$  und die Absorption nimmt an den beobachteten Stellen nicht mehr zu, so ist hierdurch die Temperatur gegeben, bei der sicher der Körper vollständig verdampft ist, und bei der dann die photometrische Messung gemacht wird. Während der letzteren bleibt die Temperatur konstant. Selbstverständlich darf, damit keine Zersetzung des Farbstoffes usw. stattfindet, die Temperatur nie zu hoch gesteigert werden.

Dann muß darauf gesehen werden, daß sich nicht zu viel noch zu wenig von dem zu untersuchenden Körper in der Glaskugel befindet; denn einesteils müssen die zum Vergleiche zu gebrauchenden Rauchglaskeile ausreichen, um noch das Maximum der Absorption *genau* feststellen zu können; daher darf dieses nicht zu stark sein. Ist die Absorption aber zu gering, so sind die Messungen schwierig und wegen der zu geringen photometrischen Unterschiede im Spektrum ungenau. Es sind deshalb unter einer größeren Anzahl Glaskugeln zu den endgültigen Messungen diejenigen ausgesucht worden, die gerade die richtige Menge Farbstoff usw. enthielten.

Einzelne Messungen wurden mehrfach ausgeführt; die Ergebnisse stimmen hierbei sehr gut überein.

Die folgenden Dämpfe wurden alle zunächst mit einem vorzüglichen Rowlandschen Gitter im Spektrum 1., 2. und 3. Ordnung untersucht, um zu sehen, ob die selektive kontinuierliche Absorption  $d$  sich bei variabler Dichte in Banden oder Linien auflösen läßt. Das war aber nur für reversibel dissoziierende Substanzen wie Jod, Brom, Arsentrjodid, Jodtrichlorid der Fall. Für die anderen gefärbten Dämpfe können wir zuverlässig behaupten, daß irgendeine diskontinuierliche Banden- oder Linienabsorption im Sichtbaren vollkommen fehlt. Das Ergebnis scheint uns sehr wichtig.



# 10. Wägung und Dichtebestimmung.

Bei der Bestimmung des Gewichtes der Substanz, die zum Verdampfen gebracht wird, handelt es sich um Mengen von 1 mg und noch weniger.

Wir haben eine Mikrowage nach Nernst-Riesenfeld mit hochgelegtem Schwerpunkt und feinem Quarzfaden angefertigt. Wagschale wie Gewichte wurden beide Male an denselben Wagebalken gehängt und die Ausschläge an einer Skala mit dem Fernrohr abgelesen. Die Gewichte haben wir aus gleichmäßigem, dünnstem Platindraht (1 m Draht wiegt 10 mg) hergestellt und untereinander verglichen. Die Ausschläge an der Skala waren z. B.

Für 2	mg	. . . .	119	Skt.
1	"	. . . .	60	"
0,5	"	. . . .	30,2	"
0,2	"	. . . .	12,0	"
0,1	"	. . . .	6,0	"

Für die in Betracht kommenden Mengen zeigt also die Wage durchaus genügende *Proportionalität der Ausschläge* mit den Gewichten. Dieselben Werte bzw. Empfindlichkeiten erhält man bis zu 2 mg Belastung. Daher werden größere Mengen nur angenähert mit Gewichten abkompensiert und der Rest aus dem Ausschlag ermittelt. Der Hauptvorteil der Wage besteht darin, daß sie von der ersten bis zur letzten Messung vollständig *konstanten Nullpunkt* besitzt.

Meist wurden Mengen von über 1 mg Gewicht in mehrere Teile geteilt. Die Gewichtsbestimmung geschah nach der photometrischen Messung in den Glaskugeln. Der Farbstoff wird durch geschicktes Erhitzen der Glaskugel an einer kleinen Stelle der letzteren niedergeschlagen, darauf die Kugel zerschlagen, der Farbstoff vorsichtig vom Glase weggeschabt und in die Wagschale gebracht.

*Dichtebestimmung:* Da während der Messung jeweils der Körper *vollständig verdampft* ist, so ist in unserem Falle als Dichte des Dampfes für die betr. Temperatur und den betr. Druck einfach zu setzen: Farbstoffmenge dividiert durch das von ihm eingenommene Volumen, das ist das Volumen der Glaskugel. Das Volumen der Glaskugel bestimmt man hierfür

hinreichend genau nach der Methode der Wasserverdrängung, wobei das Volumen des Glases abgezogen wird.

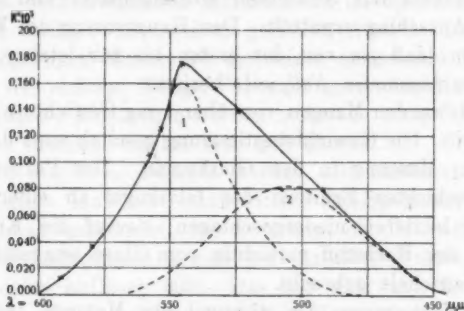
### 11. Messungen.

*Indigoblau.* (Bad. Anilin- und Sodafabrik.)

Der Dampf ist rötlich; die Absorption nimmt von Rot her zu, erstreckt sich ganz über den grünen Teil des Spektrums und fällt langsam gegen Violett hin ab. Das Maximum liegt bei  $\lambda = 546 \mu\mu$ . Messungstemperatur =  $320^\circ$ . Dichte = 0,00000152. Die Absorption ist kontinuierlich.

$\lambda$	$x' \cdot 10^6$	$\lambda$	$x' \cdot 10^6$
592	0,129	588	1,56
580	0,375	522	1,39
558	1,06	492	0,69
554	1,24	457	0,10
546	1,76		

Verglichen mit dem festen Indigo ist die Hauptabsorption nach größeren Wellenlängen  $\lambda'_m = 545 \mu\mu$  verschoben. Ein Absorptionsgebiet mit stärkerer Dämpfung aus dem Ultraviolett ist näher gerückt mit  $\lambda'_m = 505 \mu\mu$ .



*Indigodampf bei  $320^\circ$ .  $x'$ .*

- beobachtete Gesamtabsorptionskurve,  
 --- Kurven der beiden Absorptionsgebiete,  
 1 liegt im festen Zustand im Rotgelb,  
 2 " " " " " Ultraviolett.

Kurve 7.

*Indigorot.* (Bad. Anilin- und Sodafabrik.)

Indigorot zeigt nur kontinuierliche selektive Absorption von Grünviolet, Maximum bei  $\lambda = 492 \mu\mu$ . Messungstemperatur  $305^\circ$ . Dichte 0,00000315.

$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$	$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$
576	< 0,01	488	2,50
558	0,73	469	1,94
540	1,21	461	1,52
536	1,47	448	1,01
527	1,79	431	0,66
492	2,55	415	< 0

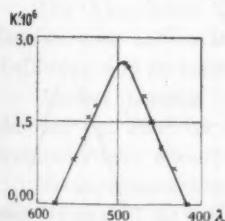
Beachtenswert ist die Einheitlichkeit des Absorptionsstreifens.

*Alizarin.* (Bad. Anilin- und Sodafabrik.)

Der gelbliche Dampf zeigt nur kontinuierliche selektive Absorption des Blauviolett. Entgegen den Angaben von Gernez<sup>1)</sup> konnten wir keinerlei Linien im Spektrum feststellen.

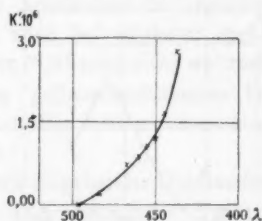
Die Absorption nimmt gegen Violett hin stark zu; ein Maximum konnte nicht mehr festgestellt werden. Temperatur  $350^\circ$ . Dichte 0,0000105.

$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$	$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$
496	0	456	1,03
484	0,20	450	1,20
468	0,70	445	1,64
461	0,86	438	2,78



*Indigorot* (Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 8.



*Alizarin* (Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 9.

1) Gernez, Compt. rend. 74. p. 1192.

## 1,5-Dianilido-anthrachinon.

Der Dampf ist gelblich; die kontinuierliche Absorption des Blau hat ein Maximum bei  $\lambda = 482 \mu\mu$ . Temperatur  $340^\circ$ . Dichte 0,00000261.

$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$	$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$
571	<0,01	482	1,54
522	0,45	467	1,26
510	1,00	450	0,77
493	1,41	436	0,58

Beachtenswert ist die Einheitlichkeit des Absorptionsgebietes.

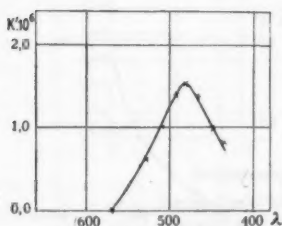
## 1,4-Ditoluido-8-oxy-anthrachinon.

Leider war während der Messung die Glaskugel gesprungen, so daß keine Zahlenwerte angegeben werden können.

Bei ca.  $350^\circ$  zeigt der bläuliche Dampf kontinuierliche Absorption des Gelborange.

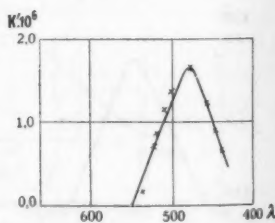
## 1,5-Di-p-toluido-anthrachinon.

Der gelbe Dampf zeigt wie Dianilido-anthrachinon ein Maximum bei  $\lambda = 482 \mu\mu$  und kontinuierliche Absorption von Blaugrün bis Violett. Temperatur  $370^\circ$ . Dichte 0,00000386.



Dianilido-anthrachinon  
(Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 10.



Di-p-Toluido-anthrachinon  
(Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 11.

$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^4$	$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^4$
537	0,17	480	1,66
523	0,71	459	1,23
519	0,85	448	0,90
510	1,15	440	0,66
502	1,37		

Beachtenswert ist die Einheitlichkeit des Absorptionsgebietes.

An *Nitrosodimethylanilin*. Im Dampf war im sichtbaren Spektrum keinerlei Absorption wahrzunehmen. *Jodeosin* und *Cyanin* zersetzten sich beim Erhitzen.

*Purpurin* zeigt auf ca.  $230^\circ$  erhitzt außer der kontinuierlichen selektiven Absorption des Violettblau noch eine schmale einzelne einseitig verlaufende Bande mit Kante im Blaugrün, die sich aber nicht in Linien auflösen läßt. Wird der Dampf zu hoch erhitzt, so daß es sich zum Teil zersetzt hat, so bleibt die kontinuierliche selektive Absorption bestehen, während die Einzelbande nicht mehr zu beobachten ist. Wir haben keine quantitativen Messungen an dieser Substanz vorgenommen.

Auch eine Anzahl untersuchter *anorganischer* Substanzen zeigen wie die bisher genannten Körper kontinuierliche selektive Absorption im sichtbaren Gebiet.

*Eisenchlorid*: Der gelbrote Dampf absorbiert bei ca.  $250^\circ$  alles blau und violett, ebenso *Nickelchlorid* den blauen Teil des Spektrums.

Die Absorption ist selektiv kontinuierlich, irgendwelche Banden oder Linien lassen sich auch bei stärkster spektraler Auflösung und geringsten Drucken (0,01 mm) nicht wahrnehmen.

*Stannum jodatum* gibt einen gelborangefarbenen Dampf, der bei ca.  $250^\circ$  im Violett mit dem Gitter untersucht nur kontinuierliche Absorption zeigt.

*Schwefel* war schon Gegenstand eingehender Untersuchungen von Gernez (l. c.) und Friedrichs<sup>1)</sup>. Auch Salet<sup>2)</sup> gibt einige

1) Friedrichs, Diss. Bonn. 1905.

2) Salet, Compt. rend. 73. p. 559. 1871.

rohe Messungen. Das Resultat dieser und unserer Untersuchungen ist folgendes:

Bei *niedriger* Temperatur zeigt der Dampf *kontinuierliche* Absorption von Violett bis Grün und Rot. Bei weiterem Erhitzen verschwindet diese Absorption wieder allmählich und an ihrer Stelle treten nach Rot hin abgeschattete Banden von Violett bis Grün auf. Das geschieht bei unseren Untersuchungen im Vakuum schon bei ca.  $370^{\circ}$  (Dampfdichte = 0,000067 und Vakuum = ca.  $\frac{1}{1000}$  mm). Andere geben hierfür  $700^{\circ}$  an. Auch diese Bandenabsorption wird mit steigender Temperatur wieder schwächer. Es ist bis jetzt aber noch nicht gelungen, den Punkt festzustellen, wann sie wirklich verschwinden. Friedrichs Untersuchungen zielten besonders hierauf ab. Auch wir konnten mit den zur Verfügung stehenden Mitteln, trotz der geringen Dampfdichte, ein völliges Verschwinden der Bandenabsorption nicht erreichen. Die kontinuierliche selektive Absorption wurde bei  $450^{\circ}$  gemessen. Temperatur = ca.  $450^{\circ}$ . Dichte = 0,000067.

$\lambda$	$x' \cdot 10^6$	$\lambda$	$x' \cdot 10^6$
609	0	458	0,74
551	0,31	436	0,93
501	0,61		

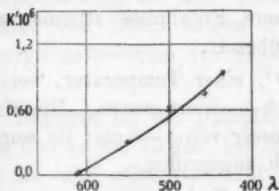
Jenseits  $\lambda = 436 \mu\mu$  nimmt die Absorption stark zu.

#### Selen.

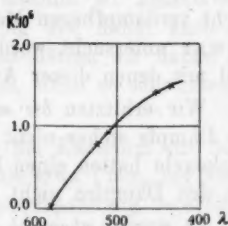
Ein ganz analoges Verhalten wie Schwefel zeigt auch der Selendampf. Gernez<sup>1)</sup> sagt, daß der Dampf unter  $700^{\circ}$  kontinuierlich alles außer Rot absorbiert, höher erhitzt aber Banden zeigt. Wir beobachteten unter  $700^{\circ}$  die von dem rötlichen Dampf hervorgerufene kontinuierliche Absorption des violetten Teiles. Die aus den Messungen sich ergebenden Daten sind: Dichte = 0,000109.

1) Gernez, Compt. rend. 74. p. 803 u. 1190.

$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$	$\lambda$	$\kappa' \cdot 10^6$
581	0	452	1,41
526	0,80	434	1,48
511	0,93		


 Selen (Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 12.


 Schwefel (Dampf).  $\kappa'$ .

Kurve 13.

Zur Ergänzung und Kontrolle wurden noch folgende Dämpfe untersucht:

*Arsentrijodid* zeigt bei 320° neben der schwachen kontinuierlich selektiven Absorption sofort das Bandenspektrum, das sich mit dem Gitter in Linien auflösen ließ.

*Didymchlorid* ließ sich nicht verdampfen.

*Jodtrichlorid*. Dieser Dampf zeigt ein ähnliches Spektrum<sup>1)</sup> wie das von Roscoe und Thorpe untersuchte Jodmonochlorid. Der Dampf zeigt schon bei 60° neben der kontinuierlichen Absorption im Blauviolett, die mit steigender Temperatur etwas nach größeren Wellenlängen rückt, ein Bandenspektrum, das in Linien auflösbar und von dem des Jod verschieden ist. In einer Kugel mit wenig Jodtrichlorid ist wohl die kontinuierliche Absorption, nicht aber die Bandenabsorption wahrzunehmen. Die Bandenabsorption schließt sich hier wie bei anderen Substanzen an das Gebiet der kontinuierlichen selektiven Absorption nach größeren Wellenlängen hin an. Aus diesen und anderen Beobachtungen scheint auch zu folgen, daß eine Bandenabsorption ohne benachbarte gleichzeitige

1) Genauere Wellenlängenmessungen werden jetzt von Hrn. Burger ausgeführt.

kontinuierliche Absorption nicht existieren kann, wohl aber umgekehrt.

Wir haben noch einige *Metalldämpfe* untersucht. Hierbei wurden die Glaskugeln *unter starkem Erhitzen möglichst hoch vor dem Abschmelzen evakuiert, so daß Gasreste nicht mehr stören konnten*. Dämpfe (von den Alkalien abgesehen) von leicht verdampfenden Metallen sind früher von Liveing und Dewar untersucht worden; unsere Ergebnisse stimmen zum Teil mit denen dieser Autoren überein.

Wir erhitzen *bis etwa 500°*, einer Temperatur, bei der die Dämpfe sicher nicht merklich ionisiert waren. Die Hartglaskugeln hatten einen Durchmesser von 4—5 cm; sie wurden von den Dämpfen nicht merklich angegriffen.

Es wurden *chemisch reine* von F. Kahlbaum bezogene und seinerzeit auf ihre magnetischen Eigenschaften geprüften<sup>1)</sup> Metalle untersucht:

*Arsenmetall, Zink, Kadmium, Blei, Thallium*, ferner *Quecksilber*. Alle waren zum Teil verdampft, bei Arsen in einer Kugel von ca. 30 ccm das ganze, etwa 10 mg. Keiner der Dämpfe zeigte irgendwelche kontinuierliche oder Bandenabsorption, was uns sehr beachtenswert scheint; sie besitzen also keine selektive Eigenabsorption im sichtbaren Gebiet im elektrisch neutralen Zustand. Bezüglich Arsen<sup>2)</sup> haben Le Roux, Lockyer und Roberts, S. W. Strutt andere Resultate erhalten. Kadmiumdampf ist nach R. W. Wood grün. Zinkdampf ist nach Wright grünblau, nach Lockyer gelb. Bleidampf ist nach Dudley blau, nach Lockyer und Roberts absorbiert er dagegen an beiden Enden des Spektrums. *Thalliumdämpfe* zeigen Linienabsorption nach Liveing und Dewar. *Quecksilber* ist nach Le Roux bläulich, nach Strutt besitzt er einen sehr kleinen Absorptionskoeffizienten, nach J. J. Thomson ist er farblos.

Der Unterschied zwischen diesen unseren Beobachtungen ist vielleicht auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1) F. Kahlbaum, Ann. d. Phys. 66. p. 698. 1898.

2) Bez. Literatur vgl. H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie 3. p. 319 u. ff. 1905. Leipzig.



1. Die Temperatur war bei uns relativ niedrig; die Dämpfe waren also jedenfalls noch nicht ionisiert, sondern im Normalzustand; daher fehlte die Linienabsorption.

2. Aus den Kugeln waren alle Gasreste sorgfältig vor dem Abschmelzen entfernt worden. —

Bei Blei und namentlich bei Thallium ist andererseits Dampfspannung bei  $500^{\circ}$  äußerst gering und daher auch die Dichte. Bei diesen beiden Substanzen hätten wir daher ein Absorptionsspektrum nur sehen können, wenn es sehr intensiv wäre.

Dagegen ist die Dampfspannung bei Kadmium für  $500^{\circ}$  nach Barus ca. 20 mm, bei Zink ist sie etwa 1 mm, bei Arsen war bei  $500^{\circ}$  alles verdampft, die Dampfspannung berechnete sich zu etwa 10 mm. Sie ist also, wie die Vergleichung mit den Farbstoffen ergibt, deren Dampfdruck bei  $350^{\circ}$  bisweilen weniger als 1 mm betrug, weitaus genügend, um selektive Eigenabsorption, wenn solche vorhanden wäre, stark zu zeigen.

Daß wir keine Banden fanden, mag zum Teil darin begründet sein, daß keine fremden Gase zugegen waren, also jede chemische Dissoziation ausgeschlossen war. Mit Ausnahme von Arsen sind auch die Dämpfe wohl sicher einatomig gewesen. Arsen war aus Arsenmetall verdampft und daher vielleicht auch einatomig.

## 12. Berechnung von $p(e/m)$ in Dämpfen.

Für diesen Fall ist eine Spezialisierung der früheren Berechnung<sup>1)</sup> von  $p \cdot e/m$  gegeben:

$\alpha'$  sei im Maximum  $< 0,01$ .

Es ist:

$$(I) \quad \alpha'^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)^2 + \beta^2} - (\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)}{2(\alpha^2 + \beta^2)},$$

$$(a) \quad \alpha = \frac{\lambda_m'^2}{g \cdot \lambda^2} - \frac{1}{g}, \quad (b) \quad \beta = \frac{g'}{g} \cdot \frac{1}{\lambda}.$$

1) Vgl. J. K. Kilchling u. J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 28. p. 898. 1909.

Dies gilt für jedes beliebige  $\lambda$ ; nimmt man daher z. B.  $\lambda = \lambda_m'$ , so wird  $\alpha = 0$  und:

$$\kappa_m'^2 = \frac{\sqrt{\beta_m'^4 + \beta_m'^2} - \beta_m'^2}{2\beta_m'^2} = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{1}{\beta_m'^2}} - 1 \right\}$$

oder:

$$(2\kappa_m'^2 + 1)^2 - 1 = \frac{1}{\beta_m'^2} = \frac{g^2 \lambda_m'^2}{g'^2} = \left(\frac{g}{g'}\right)^2 \cdot \lambda_m'^2,$$

da  $\kappa_m'^4$  zu vernachlässigen.

$$(II) \quad 2\kappa_m' = \frac{1}{\beta_m'} = \frac{g}{g'} \cdot \lambda_m'.$$

Wenn dies  $\kappa_m'$  für das bekannte  $\lambda_m'$  gemessen ist, kann von den beiden Größen  $\alpha$  und  $\beta$ , die in die weitere Rechnung eingehen, der Wert von  $\beta$  für jede Wellenlänge  $\lambda$  stets aus Gleichung (Ib) angegeben werden, und  $(g'/g)$  ergibt sich aus Gleichung (II).

$\lambda_m'$  muß also für den betreffenden Absorptionsstreifen usw. bekannt sein. Im allgemeinen kann, wie l. c. auseinandergesetzt,  $\lambda_m'$  von der Wellenlänge maximaler Absorption ( $\lambda_n$ ) verschieden sein; dann ist die Rechnung nicht so einfach. Nun ist  $\lambda_m' = \lambda_n / \sqrt{1 - g_0}$  gesetzt worden, wobei  $\lambda_n$  die Wellenlänge der ungedämpften Eigenschwingung ist. Da für  $\kappa_m' < 0,01$ , wie aus dem Folgenden hervorgeht, auch notwendig  $g$  und somit erst recht  $g_0 = g/3 + g$  klein ist ( $< 0,001$ ), so sind schon jedenfalls  $\lambda_n$  und  $\lambda_m'$  aus obiger Beziehung sehr nahe einander gleich (auf weniger als 0,0002 ihres Wertes). Für Indigoblaudampf ergibt sich z. B. <sup>1)</sup>:

$$g = 1,5 \cdot 10^{-7}, \quad g_0 = 0,3 \cdot 10^{-7}, \quad \lambda_m' = \frac{\lambda_n}{\sqrt{1 - 0,3 \cdot 10^{-7}}}.$$

Noch viel näher aber rückt  $\lambda_m'$  an das Maximum der Absorption  $\lambda_n$ , das bei stärkerer Dämpfung von  $\lambda_n$  noch merklich verschieden ist; denn es gilt die Reihenfolge:  $\lambda_m < \lambda_n < \lambda_m'$ . Die Unterschiede werden um so kleiner, je schwächer die Dämpfungen, so daß z. B. für Spektrallinien die Unterschiede zwischen  $\lambda_n$  und  $\lambda_m' < 0,001 \text{ \AA.}$  sind. Man hat also für solch kleine  $\kappa'$  ( $< 0,01$ ) nur das Maximum der Absorption ( $\lambda_n$ ) fest-

1) Vgl. p. 635.

zustellen und dieses gleich  $\lambda_m'$  zu setzen, womit dann in Gleichung (I) und (II) einzugehen ist.

Da  $\alpha'$  klein ist, so folgt aus (II), daß  $\beta$  groß ist, also  $\alpha$  gegen  $\alpha^2 + \beta^2$  vernachlässigt werden kann, woraus

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{\beta - 2\alpha'\beta^2}{2\alpha'}}.$$

Ferner ist

$$g = \frac{1}{\alpha} \left[ \left( \frac{\lambda_m'}{\lambda} \right)^2 - 1 \right],$$

hierin sind  $\alpha$  und  $\lambda$  zusammengehörige Werte. Aus  $g$  läßt sich dann

$$p \frac{e}{m} = \frac{\pi M \cdot g}{9660 \cdot d \cdot \lambda_m'^2}$$

und  $g' = \beta \cdot g \cdot \lambda$  berechnen.

Man kann so aus verschiedenen Werten von  $\alpha'$  gesondert die Größen  $g$  und  $g'$  bezeichnen. Das gibt eine gute Kontrolle für die Genauigkeit der Messung und die Einheitlichkeit des Absorptionsgebietes.

1,5-Di-p-anilido-anthrachinondampf.

$\lambda$	$\alpha' \cdot 10^{+6}$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
531	0,32	3,0	0,45
522	0,45	3,0	0,47
511	1,00	4,5	0,71
493	1,41	4,1	0,64
475	1,46	4,4	0,69
467	1,26	4,5	0,71
450	0,77	4,5	0,71

Als Mittelwert ergibt sich

$$g = 4,0 \cdot 10^{-7} \cdot p \frac{e}{m} = \frac{\pi \cdot 390 \cdot 4,0 \cdot 10^{-7}}{9660 \cdot 2,61 \cdot 10^{-8} \cdot (482)^2 \cdot 10^{-14}} = 0,84 \cdot 10^{-7},$$

für  $g' = 0,61 \cdot 10^{-5}$ . Im festen Zustand war  $p(e/m) = 0,58 \cdot 10^{-7}$  und  $g' = 1,2 \cdot 10^{-5}$ . Die kleineren Werte von  $g$  für größere Wellenlängen würden ein besser übereinstimmendes  $p(e/m) = 0,65 \cdot 10^{-7}$  geben und sind wahrscheinlich die richtigen. Der Unterschied bei den kürzeren Wellenlängen beruht wohl auf dem Herannahen eines Absorptionsgebietes im Ultraviolett im

Dampf, der ja bei höherer Temperatur als der feste Farbstoff untersucht wurde.  $g'$  auf gleiche Temperatur bezogen, ist etwa  $\frac{1}{3}$  von dem im festen Zustand. Wären Zusammenstöße die Ursache der Dämpfung, so hätte es dagegen  $10^6$  mal kleiner sein müssen.

1,5-Di-p-toluido-Anthrachinondampf.

$\lambda$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
523	4,4	
519	4,7	
510	5,1	
502	5,2	0,75
459	6,0	
448	5,8	
440	5,3	0,77

Der Mittelwert von  $g = 5,2 \cdot 10^{-7}$  gibt

$$p \frac{e}{m} = 0,79 \cdot 10^{+7} \cdot M = 418.$$

Wahrscheinlich ist auch hier wegen der schon etwas überschattenden Wirkung der Absorptionsgebiete des Ultraviolett  $g = 4,5 \cdot 10^{-7}$  und  $p(e/m) = 0,60 \cdot 10^{+7}$  der wahre Wert.

Auch für diesen Dampf hat also  $p(e/m)$  den halben normalen Wert. —  $g' = 0,76 \cdot 10^{-5}$  ist von der Größenordnung wie bei festen Körpern, also auch hier auf innermolekulare Stöße zurückzuführen.

Indigorotdampf.

$\lambda$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
540	8,3	0,80
536	9,3	0,89
527	9,6	0,93
488	9,3	0,80
469	9,8	0,94
461	8,8	0,84
448	8,4	0,84

Diese Substanz hat eine ganz einheitliche Absorption, wie die gleichmäßige Verteilung der  $g$ - und  $g'$ -Werte zeigt.  $M = 262$

ergibt  $p(e/m) = 0,96 \cdot 10^{-7}$ . Dies ist innerhalb der ja nicht unbeträchtlichen Fehlergrenzen etwa der normale optische Wert von  $p(e/m)$ . Die chemische Formel des Indigorot stimmt also zu der optischen Beobachtung.  $g' = 0,94 \cdot 10^{-6}$  hat wieder dieselbe Größenordnung wie bei den anderen Dämpfen.

#### Indigoblaudampf.

Der Indigoblaudampf sieht bekanntlich rot aus. Bei der von uns angewandten Temperatur  $320^\circ$  besteht die Absorptionskurve aus zwei Teilen (vgl. Figur p. 624) und der Dampf demgemäß wahrscheinlich aus zwei Molekülarten. Die Dampfdichte ist, soviel uns bekannt, nur bei höherer Temperatur gemessen worden.

Bei der Zerlegung in zwei Teilkurven ist immerhin eine geringe Willkür möglich; doch ist der Spielraum für  $g$  und  $g'$  nicht groß; er beträgt etwa 10 Proz. Wir finden für 2.

$$g = 1,6 \cdot 10^{-7}, \quad g' = 0,49 \cdot 10^{-6}, \quad p \frac{e}{m} = 0,32 \cdot 10^{-7};$$

für 1.

$$g = 1,5 \cdot 10^{-7}, \quad g' = 0,32 \cdot 10^{-6}, \quad p \frac{e}{m} = 0,28 \cdot 10^{-7}.$$

Für beide ist das Molekulargewicht = 262 angenommen, weil wir nicht näher Bescheid wissen. Beide Moleküle zusammen würden also  $p(e/m) = 0,6 \cdot 10^{-7}$ , also etwa den halben normalen Wert besitzen.

#### 13. Über Einheitlichkeit und komplexe selektive Absorption.

Bei der Untersuchung der selektiven Absorption findet man vielfach Absorptionsgebiete, deren Verlauf mehr oder minder weit der Theorie genügt, so z. B. Jodeosin<sup>1)</sup> und von den hier untersuchten Substanzen Dianilido-anthrachinon (fest), Indigobluau (fest), Indigorot (Dampf), Di-p-toluido-anthrachinon (Dampf) und einigermaßen noch Dianilido-anthrachinon (Dampf). Natürlich kann dies nicht unendlich weit im Spektrum gelten; im Ultraviolett und Ultrarot liegen andere Absorptionsgebiete, und diese müssen ihren Einfluß geltend machen. Wenn diese nahe

1) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Ann. d. Phys. 82. p. 867. 1910.

gelegen sind, so bewirken sie den unsymmetrischen Verlauf der Absorptionskurve, wie z. B. bei Indigoblauampf. In diesem Fall muß man dann die Zerlegung in zwei, unter Umständen in drei theoretische Kurven vornehmen. Wenn dann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung noch nicht vollkommen ist, so wird das meist wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sein; die Überlagerung von mehr als zwei oder drei Kurven ist sicher selten. Nur in einzelnen Fällen, so bei Cyanin, Fuchsin liegt die Ursache in einer komplexen, chemischen Zusammensetzung; namentlich war das früher der Fall. Jetzt kann man die einzelnen Cyanin- und Fuchsinfarbstoffe getrennt käuflich erhalten.

Bei festen Farbstoffen ist aber noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen. Die feste Schicht ist in vielen, vielleicht in allen Fällen nicht amorph, sondern mikrokristallinisch. Die Kristalle sind, wenn nicht gerade ein Farbstoff mit großer Kristallisationskraft wie Methylenblau<sup>1)</sup> vorliegt, ungeordnet und zeigen daher keine Doppelbrechung usw. Trotzdem wird in einer solchen Schicht der Di- oder Trichroismus, je nach der Symmetrie den zwei oder drei Hauptabsorptionsrichtungen entsprechend, sich geltend machen. Man wird daher im allgemeinsten Fall drei Absorptionsgebiete, jedes mit  $\frac{1}{3}$  seiner Intensität, finden können. Je kleiner die Kristalliten, um so mehr findet eine Verschmelzung der Absorptionsgebiete statt. Wenn ihre Dimensionen erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge sind, erhält man den kontinuierlichen Übergang zum Mittelwerte der drei Absorptionen.

Die *Dämpfung* muß, wie wir gesehen haben, innermolekular gedacht werden. Das bietet keine besondere Schwierigkeit. Statt der von außen kommenden Stöße ist es die *innermolekulare Wärmebewegung*, die geordnete Schwingungen der Elektronen und Ionen in ungeordnete verwandelt. Man braucht hierbei nicht nur an direkten Stoß der benachbarten Elektronen oder Atome an das schwingende Elektron zu denken. Man erhält schon z. B. bei einem Pendel eine Dämpfung, wenn der Aufhängepunkt eine unregelmäßige, ungleichförmige Bewegung ausführt, also hier, wenn der positive Kern und die

1) Vgl. Ann. d. Phys. 28. p. 898. 1909.

anderen Elektronen, welche die Ruhelage des schwingenden Elektrons bestimmen, eine ungeordnete oder Wärmebewegung besitzen. Letzteres ist durch die Messungen der spezifischen Wärme von Verbindungen sichergestellt. Diese Dämpfung wird um so stärker, je größer der Energieinhalt der Wärmebewegung, oder je häufiger die innermolekularen Stöße sind. Letztere sind aber auch in der Auffassung der kinetischen Gastheorie  $\sqrt{T}$  proportional. Nach der Quantentheorie hätten wir eine stärkere Abnahme der Dämpfung bei tiefer Temperatur als  $\sqrt{T}$  entspricht zu erwarten, die aber für nicht zu kurze Wärmeschwingungen der benachbarten Elektronen und Ionen und für höhere Temperaturen in  $\sqrt{T}$  übergehen müßte. Die Größenordnung der Dämpfungskonstante ist nicht nur für Farbstoffe mit einem schwingenden Elektron, sondern wie a. a. O. gezeigt<sup>1)</sup> auch für anorganische Salze, bei denen auf 500 und mehr Moleküle erst ein schwingendes Elektron kommt, die gleiche.  $g'$  liegt zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  bei  $18^\circ$ . Das weist wohl auf dieselbe Ursache der Dämpfung in allen Molekülen.

#### 14. Untersuchungen über Fluoreszenz von Farbstoffdämpfen.

Die Bogenlampe  $B$  wirft durch den Kondensator  $C$  sein Licht auf eine runde Öffnung  $O$ ; dahinter ist eine Linse  $L$  so aufgestellt, daß  $Sp$  sich gerade im Brennpunkt derselben

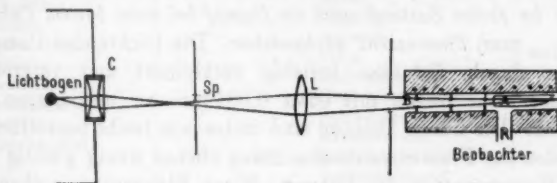


Fig. 2.

befindet. Aus der Linse tritt dann schwach konvergentes Licht aus, trifft auf den elektrischen Ofen, in dem sich am Punkte  $A$  die zu untersuchende Glasröhre mit dem Farbstoff befindet. Diese wird durch das seitliche Rohr  $R$  direkt senkrecht zu den Lichtstrahlen beobachtet.

<sup>1)</sup> Vgl. E. von Bahr u. J. Koenigsberger, Sitzungsber. d. Heid. Akad. Abhandlg. 26. 1911.

Maße	{	<i>G</i> — <i>Sp</i> . . .	= 70,5 cm
		<i>Sp</i> — <i>L</i> . . .	= 23 cm
		<i>L</i> elektr. Ofen	= 66 cm
		<i>Sp</i> Durchmesser	= 6 mm

Falsches, störendes Licht im elektrischen Ofen wurde durch vier geschwärzte Blechblenden *B* im Innern des Ofens vollkommen abgehalten.

Zunächst haben wir, um unsere Anordnung zu prüfen, die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>1)</sup> gefundene Fluoreszenz des *Anthracendampfes* beobachtet und sehr gut wahrnehmen können. Der Fluoreszenzkegel reichte bei der von uns gewählten Dichte des Dampfes bis über die Mitte des Rohres.

Wir wollten sehen, ob bei den selektiv absorbierenden Dämpfen eine ähnliche Fluoreszenz auftritt, wie sie in den Linien und Banden absorbierender Alkali- und Halogend mpfen von E. Wiedemann und G. C. Schmidt und von R. Wood gefunden wurde. Bei diesen wird vielfach dasselbe Fluoreszenzlicht emittiert, was absorbiert wird. Wir belichteten daher nur mit Licht des sichtbaren Spektrums, das Ultraviolett wurde ausgeschaltet. Untersucht wurden *Indigoblau*, *Jodeosin*, *Ditoluido-* und *Dianilido-anthrachinon*, deren Reinheit sicher festgestellt war. Alle diese Substanzen fluoreszierten, in derselben Weise beleuchtet, mehr oder minder stark in Lösung. Dagegen war weder im festen Zustand noch im Dampf bei sonst bestem Vakuum ( $< \frac{1}{1000}$  mm) Fluoreszenz nachweisbar. Die Dichte des Dampfes konnte durch Erhitzen beliebig verkleinert und vergrößert werden. Wir fingen mit etwa 0,001 mm an und gingen bis 200 mm. Die hohen Dichten sind indes aus leicht begreiflichen Gründen zur Fluoreszenzbeobachtung ebenso wenig günstig wie hohe Konzentration der Lösung. Wenn Fluoreszenz vorhanden ist, so ist jedenfalls ihre Intensität von viel kleinerer Größenordnung, und das ist prinzipiell wichtig. Es zeigt erstens, daß bei starker Dämpfung nicht das Molekül als solches fluoreszenzf hig ist, sondern daß erst die Umgebung diesen Zustand ermöglicht, also ganz analog wie nach der Auffassung von P. Lenard<sup>2)</sup>

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 56. p. 18. 1895; vgl. auch Elston, Astrophysik. Journ. 25. p. 155. 1907.

2) Vgl. Zusammenfassung von P. Lenard, Verh. d. Nat.-med. Ver. Heidelberg 10. p. 7. 1909.



und von J. v. Kowalski<sup>1)</sup> die Phosphoreszenz zustande kommt. Ferner folgt zweitens aus dem Fehlen der Fluoreszenz, daß die Dämpfung sehr groß<sup>2)</sup> ist, wie ja auch direkt durch Messung von  $g'$  festgestellt wurde. Die Wärmebewegung bedingt nämlich eine Orientierung des Moleküles nach allen Richtungen. Wenn während der Zeit einer Drehung noch merklich Schwingungen erfolgen würden, so würde die an den Alkalidämpfen beobachtete in ihrer Wirkung der Diffusion ähnliche Fluoreszenz auftreten sein, was aber nicht zutraf.

### 15. Dissoziation und Bandenspektrum.

Es sei hier eine kurze Zusammenstellung der Substanzen gegeben, die in Dampfform unter 500° im sichtbaren Spektrum kontin. selektive Absorption, und derjenigen, die auch Bandenabsorption zeigen. Es ist jeweils bemerkt, ob bekannt ist, daß reversible chemische Dissoziation bei dieser oder höherer Temperatur erfolgt. Wir stützen uns hierbei auf Beobachtungen von Käbitz, Fredrichs, Salet, Gernez<sup>3)</sup> und unsere eigenen.

Selektive Absorption	Chem. Dissoz.	Bandenabsorption	Chem. Dissoz.
Indigorot . . .	nein	Jod . . . . .	ja
Indigoblau . . .	"	Brom . . . . .	"
Alizarin . . . .	"	Chlor . . . . .	"
Anthrachinone .	"	Schwefel . . . .	"
Jodeosin . . . .	"	Selen . . . . .	"
Eisenchlorid . .	"	Jodtrichlorid . .	"
Chromchlorid . .	"	Chromoxychlorid .	"
Zinnjodid . . . .	"	Selenchlorür . . .	?
Nickelchlorid . .	"	Arsentrijodid . . .	?
		Selenige Säure . .	?
		Tellurdichlorid . .	ja
		Telluridibromid . .	"
		Mangansuperchlorid	"
		Chromoxychlorid .	?
		Chlordioxyd . . .	ja
		Chlormonoxyd . .	"
		Stickstoffdioxyd .	"

1) J. v. Kowalski, Physik. Zeitschr. 12. p. 956. 1911.

2) Es hat, wie Ann. d. Phys. 32. p. 845. 1910 gezeigt, bereits die sechste Schwingung nur  $\frac{1}{10000}$  der ursprünglichen Intensität.

3) Bezüglich der Literaturnachweise vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 4. u. 5. Leipzig 1905—1910.

Bei hoher Temperatur geben auch die zweiatomigen Gase Bandenspektren im sichtbaren Gebiet, die vermutlich ein Zeichen der Dissoziation sind, wie z. B. für Stickstoff durch die Untersuchungen von E. Warburg und von J. W. Strutt über das Nachleuchten höchst wahrscheinlich gemacht wurde. Also ist der Schluß wohl nicht zu k hn, daß die Substanzen, bei denen wie Benzol, Ammoniak usw. im Ultraviolett ein Bandenspektrum vorhanden ist, eine im Innern des Moleküles erfolgende reversible Dissoziation erfahren, die sich entweder nach außen chemisch nicht geltend macht, oder die vielleicht momentan zurückgeht, wobei sich wieder die stabile Verbindung bildet. Das Bandenspektrum erstreckt sich meist nach größeren Wellen vom Gebiet der selektiven Absorption an, und beruht auf Lösung derjenigen Bindung, deren schwingungsfähiges Elektron die selektive Absorption an dieser Stelle des Spektrums bedingt. Wir möchten erwähnen, daß diese Ansicht zunächst nichts mit der Atomdissoziation von N. Lockyer, die sich auf Linienspektren bezieht, zu tun hat.

#### Zusammenfassung.

1. Die untersuchten Farbstoffe besitzen zum Teil einheitliche einfache Gebiete selektiver Absorption. Stets ist  $p(e/m)$  der Schwingung von einem Elektron pro ein oder zwei Molekülen entsprechend, wobei  $e/m$  auch jetzt wieder scheinbar einen kleineren Wert besitzt als aus den Beobachtungen an Kathodenstrahlen sich ergibt, nämlich etwa  $1 \cdot 10^7$  EM.

2. Mit steigender Temperatur nimmt die Dämpfung und damit die Ausbreitung des Absorptionsgebietes zu, die Eigenschwingung verschiebt sich etwas nach größeren Wellenlängen, die benachbarten Absorptionsgebiete im Ultraviolett nähern sich dem sichtbaren Gebiet.

3. Die Dämpfe der im festen Zustande untersuchten Farbstoffe besitzen nahezu dasselbe  $p(e/m)$  und nahezu dieselbe Dämpfung der Eigenschwingung. *Die Dämpfung ist daher innermolekular.* Andernfalls hätte sie 10000 mal kleiner sein müssen. Sie hängt wohl mit der kinetischen Energie zusammen, welche die einzelnen Teile des Moleküles aufnehmen. Daher nimmt auch die Dämpfung angenähert mit  $\sqrt{T}$  zu.

4. Die von uns untersuchten Dämpfe von Verbindungen und Elementen (*Metalle* und *Isolatoren*) zeigen, soweit sie nicht dissoziieren, nur kontinuierliche Absorption im sichtbaren Gebiet. Wir glauben daher, daß Gase und Dämpfe im Normalzustand kontinuierliche Absorption und Emission zeigen. In einer Tabelle sind die Dämpfe mit kontinuierlicher und die mit Bandenabsorption im sichtbaren Spektrum zusammengestellt und ihr chemisches Verhalten hinsichtlich reversible Dissoziation, soweit bekannt, angegeben. Absorption (und Emission) des Bandenspektrums entspricht unserer Ansicht nach einem Momentanzustand bei der Auflösung des Moleküls in zwei elektrisch neutrale Teile.

5. Farbstoffe, die in Lösung Fluoreszenz besitzen, zeigten als Dampf mit sichtbarem Licht belichtet keine Fluoreszenz.

Wir wünschen dem Board of trustees des Elizabeth Science Fund in Boston für die seinerzeit erfolgte gütige Bewilligung von Hilfsmitteln, die zu dieser Untersuchung dienten, unsern besten Dank auszusprechen. Wir möchten auch Hrn. A. Bernthsen, Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik und Hrn. L. Gattermann, Direktor des chemischen Instituts der Universität Freiburg i. B. für die Überlassung reiner Farbstoffe vielmals danken.

Freiburg i. B., Mathem.-physik. Institut.

(Eingegangen 17. Dezember 1911.)

## 2. Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung; von Max Planck.

(Im Auszug vorgelegt in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft,  
Sitzung vom 12. Januar 1912.)

### § 1. Einleitung.

Die bisherige Ableitung der Formel für die Energieverteilung im Spektrum schwarzer Körper, welche ausgeht von der Betrachtung monochromatisch schwingender, strahlende Energie absorbierender und emittierender linearer Oszillatoren, leidet, wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, an einem empfindlichen Mangel. Denn um die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur festzustellen, wird so verfahren, daß die Energie der Oszillatoren einerseits in Beziehung gebracht wird mit der Intensität der im Raume frei fortschreitenden Wellenstrahlung, andererseits aber als Grundlage benutzt wird für die Berechnung der Entropie eines Systems von solchen Oszillatoren.

Die erstere Untersuchung ist rein elektrodynamischer Natur. Bei ihr wird die Schwingungsenergie eines Oszillators

$$(1) \quad U = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \left( \frac{df}{dt} \right)^2$$

( $f$  elektrisches Moment des Oszillators,  $K$  und  $L$  positive Konstanten) als durchaus stetig veränderlich behandelt, und ihr Wert berechnet durch Integration der Schwingungsgleichung

$$(2) \quad Kf + L \frac{d^3 f}{dt^3} - \frac{2}{3c^3} \frac{d^3 f}{dt^3} = \mathcal{E}_z$$

( $\mathcal{E}_z$  Komponente der elektrischen Feldstärke des äußeren Feldes in der Richtung der Achse des Oszillators,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit).

Die zweite Untersuchung ist statistischer Natur. Bei ihr wird die Schwingungsenergie des Oszillators als ganzes Vielfaches eines Elementarquantums  $\varepsilon = h\nu_0$ , mithin als unstetig veränderlich, behandelt, wobei  $h$  eine universelle Konstante,  $\nu_0$  die Schwingungszahl der Eigenschwingung des Oszillators bedeutet:

$$(3) \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{L}}.$$

Der Widerspruch der beiden Betrachtungsweisen ist evident, und wenn er auch etwas gemildert wird durch die Überlegung, daß die Gleichung (2) nur zur Berechnung der mittleren Energie  $\bar{U}$  benutzt wird, während für die statistische Berechnung die wirkliche Energie  $U$  in bestimmten Zeitpunkten in Betracht kommt, so bleibt doch die Aufgabe übrig, eine anderweitige Ableitung der Strahlungsformel zu finden, bei der die elektrodynamische und die statistische Betrachtungsweise auch im einzelnen miteinander vereinbar sind.

Dieser Aufgabe ist der folgende Aufsatz gewidmet. In ihm wird das Strahlungsgesetz aus gewissen physikalischen Voraussetzungen abgeleitet, die zwar, wie es der Natur der Sache entspricht, gewisse hypothetische Elemente enthalten, die aber, wie ich glaube, von inneren Widersprüchen frei sind, und außerdem sich von dem Kern der klassischen Elektrodynamik und Elektronentheorie nicht weiter entfernen, als bei dessen anerkanntermaßen unüberbrückbaren Gegensatz zur Quantenhypothese durchaus notwendig ist.

Selbstverständlich bin ich nicht der Meinung, daß diese Ableitung die einzige oder daß sie die sachgemäße ist; ich halte es im Gegenteil für sehr wahrscheinlich, daß sie nach Form und Inhalt noch erheblich verbessert werden kann, aber es scheint mir doch schon ein wesentlicher Gewinn zu sein, daß überhaupt eine in sich widerspruchsfreie Ableitung sich angeben läßt, an der es bisher, streng genommen, fehlte.

## § 2. Physikalische Voraussetzungen.

Wir behalten aus der früheren Ableitung die Voraussetzung bei, daß in einem von stationärer schwarzer Strahlung erfüllten, von ruhenden spiegelnden Wänden begrenzten Vakuum

sich ein System von vielen ruhenden linearen Oszillatoren mit einer bestimmten gemeinsamen Eigenperiode befindet, und zwar in solchen Entfernungen voneinander, daß sie sich gegenseitig nicht direkt beeinflussen. Diese Oszillatoren sollen Energie absorbieren und emittieren, aber nur in der Form von elektrodynamischer Wellenstrahlung. Die Schwingungsenergie eines Oszillators soll auch wieder durch (1) gegeben sein. Dagegen soll statt der Schwingungsgleichung (2) eine andere gelten, nämlich diejenige, welche aus ihr hervorgeht, wenn man das Dämpfungsglied einfach fortläßt:

$$(4) \quad Kf + L \frac{d^2 f}{dt^2} = \mathcal{E}_z.$$

Dies ist allerdings im Widerspruch mit der klassischen Elektronentheorie; aber der Widerspruch erstreckt sich, wie eine nähere Überlegung zeigt, nur auf solche Raumgebiete, die im Innern oder an der Oberfläche des Oszillators liegen<sup>1)</sup>, und gerade in diesen Gebieten wird man neuen Hypothesen noch am ersten Platz gewähren können.

Nachdem so die gewöhnliche Emission ausgeschaltet ist, muß eine andere dafür eingeführt werden, und hierzu wird nun die Quantenhypothese benutzt. Wir setzen nämlich voraus, daß ein Oszillator nur in einem solchen Zeitpunkt Energie emittieren kann, in dem seine Schwingungsenergie  $U$  gerade ein ganzes Vielfaches  $n$  des Energieelementes  $\varepsilon = h\nu_0$  geworden ist. Ob er dann wirklich emittiert, oder ob seine Schwingungsenergie noch weiter durch Absorption zunimmt, soll vom Zufall abhängen. Nicht als ob für die Emission keine Kausalität angenommen würde; aber die Vorgänge, welche die Emission kausal bedingen, sollen so verborgener Natur sein, daß ihre Gesetze einstweilen nicht anders als auf statistischem Wege zu ermitteln sind. Eine derartige Voraussetzung ist der Physik durchaus nicht fremd, sie wird ja z. B. gemacht in der atomistischen Theorie der chemischen Reaktionen, sowie in der Zerfallstheorie radioaktiver Substanzen.

Wenn aber Emission stattfindet, so soll stets die ganze Schwingungsenergie  $U$  emittiert werden, und somit die Schwin-

1) Natürlich darf das elektromagnetische Feld an der Oberfläche des Oszillators nicht als das quasistationäre Feld eines schwingenden Dipols angenommen werden.

gung des Oszillators auf Null herabsinken, um dann wieder durch neue Absorption von strahlender Energie anzuwachsen.

Es erübrigt jetzt noch die Fixierung des Gesetzes, welches die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Oszillator in dem Augenblick, wo seine Energie ein ganzes Vielfaches von  $\epsilon$  erreicht, die Emission vollzieht oder nicht. Denn von diesem Gesetz wird offenbar der statistische Gleichgewichtszustand abhängen, der sich bei dem angenommenen Wechselspiel von Absorption und Emission in dem System der Oszillatoren herausbildet; und zwar wird offenbar die mittlere Energie  $\bar{U}$  der Oszillatoren um so größer sein, je größer die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß in einem solchen kritischen Augenblick *keine* Emission stattfindet. Da nun andererseits die mittlere Energie  $\bar{U}$  um so größer sein wird, je größer die Intensität der die Oszillatoren umgebenden Hohlraumstrahlung ist, so setzen wir als Emissionsgesetz das Folgende fest: *Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß keine Emission stattfindet, zu der Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, ist proportional der Intensität der den Oszillator erregenden Schwingung.* (Wegen der Definition dieser Intensität vgl. unten Gleichung (17)). Den Wert der Proportionalitätskonstanten bestimmen wir nachher durch die Anwendung auf den speziellen Fall, daß die Strahlungsintensität sehr groß ist. Denn hierfür gelten, wie wir wissen, und zwar für jede beliebig angenommene Periode des Oszillators, die bekannten Formeln der klassischen Dynamik und das aus ihnen resultierende Rayleighsche Strahlungsgesetz.

Durch alle diese Festsetzungen, welche die von mir vor einiger Zeit aufgestellte Hypothese der „Quantenemission“ näher präzisieren, ist der Ablauf der betrachteten Strahlungsvorgänge, die Eigenschaften des stationären Zustandes, die Entropie und Temperatur eines Systems von Oszillatoren, sowie die Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung, vollständig bestimmt. Wir betrachten zuerst, im elektrodynamischen Teil, die Absorption, und dann, im statistischen Teil, die Emission und die stationäre Energieverteilung.

### § 3. Elektrodynamische Theorie.

Fassen wir einen Oszillator ins Auge, der soeben eine Emission vollzogen und demzufolge seine ganze Schwingungs-



energie verloren hat. Wenn wir die Zeit  $t$  von diesem Augenblicke an zählen, so ist für  $t = 0$   $f = 0$  und  $df/dt = 0$ . Dann erfolgt die Absorption nach Maßgabe der Gleichung (4). Wir schreiben  $\mathfrak{E}_z$  in Form einer Fourierschen Reihe:

$$(5) \quad \mathfrak{E}_z = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}},$$

wobei  $\mathfrak{T}$  ungeheuer groß gewählt sein soll, so daß alle betrachteten Zeiten  $t < \mathfrak{T}$ . Da wir stationäre Hohlraumstrahlung voraussetzen, so hängen die konstanten Koeffizienten  $A_n$  und  $B_n$  in unregelmäßiger Weise von den Ordnungszahlen  $n$  ab. Die Partialschwingung mit der Ordnungszahl  $n$  besitzt die Schwingungszahl  $\nu$  und die Frequenz  $\omega$ :

$$(6) \quad \omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}},$$

während die Schwingungszahl der Eigenperiode des Oszillators durch (3) gegeben ist.

Dann erhalten wir unter Berücksichtigung des Anfangszustandes als eindeutige Lösung der Differentialgleichung (4) den Ausdruck:

$$(7) \quad f = \sum_1^{\infty} \left[ a_n (\cos \omega t - \cos \omega_0 t) + b_n \left( \sin \omega t - \frac{\omega}{\omega_0} \sin \omega_0 t \right) \right],$$

wenn

$$(8) \quad a_n = \frac{A_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad b_n = \frac{B_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Dies ist die Schwingung des Oszillators bis zu dem Augenblicke, wo er die nächste Emission ausführt.

Die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  erreichen ihre größten Werte, wenn  $\omega$  nahe gleich  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ . (Der Fall  $\omega = \omega_0$  ist unwesentlich; wir können ihn von vornherein ausschließen durch die Annahme, daß  $\nu_0 \mathfrak{T}$  keine ganze Zahl ist.)

Berechnen wir nun die Energie, welche vom Oszillator in dem Zeitraum von  $t = 0$  bis  $t = \tau$ , wobei

$$(9) \quad \omega_0 \tau \text{ eine große Zahl}$$



sein soll, im ganzen absorbiert wird. Dieselbe wird nach den Gleichungen (1) und (4) gegeben durch das Integral:

$$(10) \quad \int_0^{\tau} \mathfrak{E}_z \frac{df}{dt} dt,$$

dessen Wert sich ergibt aus dem bekannten Ausdruck (5) von  $\mathfrak{E}_z$  und aus:

$$(11) \quad \left\{ \frac{df}{dt} = \sum_1^{\infty} [a_n (-\omega \sin \omega t + \omega_0 \sin \omega_0 t) + b_n (\omega \cos \omega t - \omega \cos \omega_0 t)] \right\}.$$

Dies liefert für die absorbierte Energie, durch Ausführung der Multiplikation, Einsetzung der Werte von  $a_n$  und  $b_n$  aus (8) und Weglassung aller Glieder, die durch Multiplikation zweier verschiedener Konstanten  $A_n$  und  $B_n$  entstehen:

$$\frac{1}{L} \int_0^{\tau} dt \sum_1^{\infty} \left[ \frac{A_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t (-\omega \sin \omega t + \omega_0 \sin \omega_0 t) + \frac{B_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t (\omega \cos \omega t - \omega \cos \omega_0 t) \right].$$

Hier läßt sich die Integration nach  $t$  Glied für Glied ausführen und ergibt nach Einsetzung der Grenzen  $\tau$  und 0:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \sum_1^{\infty} \frac{A_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[ -\frac{\sin^2 \omega \tau}{2} + \omega_0 \left( \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2} \tau}{\omega_0 + \omega} + \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau}{\omega_0 - \omega} \right) \right] \\ & + \frac{1}{L} \sum_1^{\infty} \frac{B_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[ \frac{\sin^2 \omega \tau}{2} - \omega \left( \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 + \omega}{2} \tau}{\omega_0 + \omega} - \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau}{\omega_0 - \omega} \right) \right]. \end{aligned}$$

Um die Glieder verschiedener Größenordnung zu trennen, ist dieser Ausdruck so umzuformen, daß in allen Gliedern der Summe die Differenz  $\omega_0 - \omega$  vorkommt. Dies ergibt:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \sum_1^{\infty} \frac{A_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2(\omega_0 + \omega)} \sin^2 \omega \tau + \frac{\omega_0}{\omega_0 + \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \right. \\ & \quad \left. + \sin^2 \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau + \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \right] \\ & + \frac{1}{L} \sum_1^{\infty} \frac{B_n^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2(\omega_0 + \omega)} \sin^2 \omega \tau - \frac{\omega}{\omega_0 + \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \right. \\ & \quad \left. + \sin^2 \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau + \frac{\omega}{\omega_0 - \omega} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \right]. \end{aligned}$$

Jetzt kann die Summation über die Ordnungszahlen  $n$  der Fourierschen Reihe vorgenommen werden. Da die Grundperiode  $\mathfrak{T}$  der Reihe ungeheuer groß ist, so entspricht der Differenz zweier aufeinanderfolgender Ordnungszahlen:  $\Delta n = 1$  eine sehr kleine Differenz der entsprechenden Frequenzen:  $d\omega$ , nämlich nach (6):

$$(12) \quad \Delta n = 1 = \mathfrak{T} d\nu = \frac{\mathfrak{T} d\omega}{2\pi},$$

und die Summe über  $n$  verwandelt sich in ein Integral über  $\omega$ .

Die aus den  $A_n$  gebildete Summenreihe enthält drei Glieder, deren Größenordnungen wir zunächst vergleichen wollen. Solange es sich nur um die Größenordnung handelt, können wir von der Veränderlichkeit der  $A_n^2$  absehen und haben nur die drei Integrale zu vergleichen:

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\sin^2 \omega \tau}{2(\omega_0 + \omega)^2} = J_1,$$

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)^2 (\omega_0 - \omega)} \sin \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \cdot \sin \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau = J_2$$

und

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau = J_3.$$

Die Berechnung dieser Integrale vereinfacht sich dadurch erheblich, daß nach (9)  $\omega_0 \tau$  und folglich auch  $\omega \tau$ , wenigstens für alle in Betracht kommenden Werte von  $\omega$ , große Zahlen sind. Daher kann man in dem Integral  $J_1$  den Ausdruck  $\sin^2 \omega \tau$  durch seinen Mittelwert  $1/2$  ersetzen und erhält:

$$J_1 = \frac{1}{4\omega_0}.$$

Für das zweite Integral  $J_2$  erhält man wegen des letzten Faktors, wie leicht ersichtlich:

$$J_2 = 0.$$

Zur Berechnung des dritten Integrals  $J_3$  endlich wollen wir in der Reihenreihe der Frequenzen  $\omega$  zu beiden Seiten von  $\omega_0$

ein Intervall abgrenzen, welches von  $\omega_1 < \omega_0$  bis  $\omega_2 > \omega_0$  reicht, so daß:

$$(13) \quad \frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0} \quad \text{und} \quad \frac{\omega_2 - \omega_0}{\omega_0} \quad \text{kleine Zahlen}$$

und zugleich

$$(14) \quad (\omega_0 - \omega_1)\tau \quad \text{und} \quad (\omega_2 - \omega_0)\tau \quad \text{große Zahlen}$$

sind. Dies ist deshalb möglich, weil  $\omega_0 \tau$  groß ist. Zerlegt man nun das Integral  $J_3$  in drei Teile, nach dem Schema:

$$J_3 = \int_{\omega_1}^{\omega_0} + \int_{\omega_0}^{\omega_2} + \int_{\omega_2}^{\infty},$$

so erkennt man, daß in dem ersten und in dem dritten Teilintegral wegen der Bedingung (14) der Ausdruck  $\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau$  durch seinen Mittelwert  $\frac{1}{2}$  ersetzt werden kann, wodurch die beiden Teilintegrale übergehen in:

$$(15) \quad \int_0^{\omega_1} \frac{\omega_0 d\omega}{2(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\omega_0 d\omega}{2(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2}.$$

Dieselben sind jedenfalls *kleiner* als die Integrale:

$$\int_0^{\omega_1} \frac{d\omega}{2(\omega_0 - \omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{d\omega}{2(\omega_0 - \omega)^2},$$

welche bzw. die Werte besitzen:

$$(16) \quad \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{\omega_0(\omega_0 - \omega_1)} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2(\omega_2 - \omega_0)}.$$

Es bleibt noch das mittlere Teilintegral von  $J_3$  zu betrachten:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2} \cdot \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau.$$

Wegen der Bedingung (13) kann man hierfür schreiben:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau}{2(\omega_0 - \omega)^2},$$

und mit Einführung der Integrationsvariablen  $x$ :

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{2} \tau$$

unter Berücksichtigung der Bedingung (14) für die Grenzen des Integrals:

$$\frac{\tau}{4} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x \cdot dx}{x^2} = \frac{\tau}{4} \cdot \pi.$$

Dieser Ausdruck ist von höherer Größenordnung sowohl gegenüber den Ausdrücken (16), als auch a fortiori gegenüber den beiden Teilintegralen (15) und den beiden obigen Integralen  $J_1$  und  $J_2$ . Da somit für unsere Berechnung nur solche Frequenzen  $\omega$  merklich in Betracht kommen, die in dem Intervall zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  liegen, so können wir wegen (13) in dem Ausdruck der gesamten absorbierten Energie die Einzelkoeffizienten  $A_n^2$  und  $B_n^2$  ersetzen durch ihre Mittelwerte  $A_0^2$  und  $B_0^2$  in der Nähe von  $\omega_0$ , und erhalten schließlich unter Berücksichtigung von (12) als Gesamtbetrag der von dem Oszillator in der Zeit  $\tau$  absorbierten Energie:

$$\frac{1}{L} \cdot \frac{\tau}{8} (A_0^2 + B_0^2) \cdot \mathfrak{I}.$$

Definieren wir nun die „Intensität der den Oszillator erregenden Schwingung“  $\mathfrak{I}_0$  durch die spektrale Zerlegung des Mittelwertes des Quadrates der erregenden Feldstärke  $\mathfrak{E}$ :

$$(17) \quad \overline{\mathfrak{E}^2} = \int_0^\infty \mathfrak{I}_\nu \, d\nu,$$

so ergibt sich nach (5) und (12):

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{1}{2} \sum_1^\infty (A_n^2 + B_n^2) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (A_n^2 + B_n^2) \cdot \mathfrak{I} \, d\nu,$$

und durch Vergleichung mit (17):

$$\mathfrak{I}_0 = \frac{1}{2} (A_0^2 + B_0^2) \mathfrak{I}.$$

Folglich die in der Zeit  $\tau$  absorbierte Energie:

$$\frac{\mathfrak{I}_0}{4L} \cdot \tau;$$

d. h. in der Zwischenzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Emissionen wächst die Energie  $U$  des Oszillators gleichmäßig mit der Zeit, und zwar nach dem Gesetz:

$$(18) \quad \frac{dU}{dt} = \frac{\mathfrak{I}_0}{4L}.$$

§ 4. Statistische Theorie.

Jedesmal, wenn die Schwingungsenergie  $U$  des Oszillators ein Vielfaches  $n$  des Elementarquantums  $\varepsilon = h\nu$  wird (den Index 0 lassen wir von jetzt an fort), findet möglicherweise Emission der gesamten Energie  $U$  statt, und zwar sei die Wahrscheinlichkeit hierfür mit  $\eta$  bezeichnet. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß keine Emission stattfindet,  $1 - \eta$ . Nun soll nach dem im § 2 angenommenen Emissionsgesetz das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß keine Emission stattfindet, zu der Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, proportional sein der Intensität  $\mathfrak{I}$  der den Oszillator erregenden Schwingung, also

$$(19) \quad \frac{1 - \eta}{\eta} = p \cdot \mathfrak{I},$$

wobei der Wert des Proportionalitätsfaktors  $p$  einer besonderen Berechnung vorbehalten bleibt. Dann ergibt sich die mittlere Energie  $\bar{U}$  eines Oszillators im stationären Strahlungsfelde folgendermaßen.

Unter  $N$  Oszillatoren, die eine Emission vollzogen haben, emittieren

$N\eta$  beim Erreichen des ersten Energiequantums,

$N(1 - \eta)\eta$  „ „ „ zweiten „

$N(1 - \eta)^{n-1}\eta$  „ „ „ „  $n^{\text{ten}}$  „

Daher besitzen im stationären Strahlungsfelde von  $N$  gleichzeitig beliebig herausgegriffenen Oszillatoren

$N\eta = NP_0$  eine Energie zwischen 0 und  $\varepsilon$ ,

$N(1 - \eta)\eta = NP_1$  „ „ „ „  $2\varepsilon$ ,

$N(1 - \eta)^{n-1}\eta = NP_{n-1}$  „ „ „ „  $(n-1)\varepsilon$  und  $n\varepsilon$ .

Dabei bedeutet  $P_n$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie eines Oszillators zwischen  $n\varepsilon$  und  $(n+1)\varepsilon$  liegt:

$$(20) \quad P_n = (1 - \eta)^n \cdot \eta.$$

Dann ergibt sich die mittlere Energie  $\bar{U}$  eines Oszillators durch die Gleichung:

$$(21) \quad \bar{U} = \sum_0^{\infty} P_n (n + \frac{1}{2}) \epsilon = \left( \frac{1}{\eta} - \frac{1}{2} \right) \epsilon,$$

und aus (19) ihre Abhängigkeit von der Intensität  $\mathfrak{I}$  der erregenden Schwingung:

$$(22) \quad \bar{U} = (p \mathfrak{I} + \frac{1}{2}) \epsilon.$$

Diese Beziehung benutzen wir zunächst, um die Proportionalitätskonstante  $p$  zu bestimmen.

Wie am Schluß des § 2 festgesetzt, haben wir dabei den Satz zugrunde zu legen, daß für große Werte der erregenden Schwingung  $\mathfrak{I}$  die mittlere Energie des Oszillators  $\bar{U}$  übergeht in den von der klassischen Elektrodynamik geforderten Wert<sup>1)</sup>:

$$\bar{U} = \frac{3 c^3}{32 \pi^2 \nu^3} \mathfrak{I}.$$

Daraus folgt sogleich:

$$(23) \quad p = \frac{3 c^3}{32 \pi^2 \nu^3 \epsilon} = \frac{3 c^3}{32 \pi^2 h \nu^3}.$$

Hierdurch ist sowohl die mittlere Energie  $\bar{U}$  als auch, da nach (19)

$$(24) \quad \frac{1}{\eta} = 1 + p \mathfrak{I},$$

die Verteilung der Energie auf ein System von  $N$  gleichartigen Oszillatoren im stationären Strahlungszustand bei gegebener Strahlungsintensität eindeutig bestimmt. Wir können also die Entropie und die Temperatur des Systems in bekannter Weise berechnen.

Zunächst ergibt sich für die Entropie des Systems<sup>2)</sup>

$$S_N = -k N \cdot \sum_0^{\infty} P_n \cdot \ln P_n$$

und nach (20)

$$S_N = -k N \left( \ln \eta + \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right) \ln \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right) \right),$$

1) M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. v. 8. Febr. 1911, Gleichung (4).

2) M. Planck, Berliner Ber. v. 13. Juli 1911, Gleichung (23).

oder mit Berücksichtigung von (24) und (22):

$$S_N = k N \cdot \left[ \left( \frac{\bar{U}}{s} + \frac{1}{2} \right) \cdot \ln \left( \frac{\bar{U}}{s} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{\bar{U}}{s} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{\bar{U}}{s} - \frac{1}{2} \right) \right] = N \cdot S.$$

Sodann folgt für die Temperatur

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\bar{U}} = \frac{k}{s} \ln \frac{\frac{\bar{U}}{s} + \frac{1}{2}}{\frac{\bar{U}}{s} - \frac{1}{2}},$$

oder, da  $s = h\nu$ :

$$(25) \quad \bar{U} = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Endlich, aus (22) und (23), die spektrale Schwingungsintensität der schwarzen Strahlung:

$$(26) \quad \mathfrak{S} = \frac{32 \pi^2 h \nu^3}{3 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

welche mit der räumlichen Strahlungsdichte  $u$  der nämlichen Schwingungszahl durch die Beziehung:

$$(27) \quad \mathfrak{S} = \frac{4 \pi u}{3}$$

und mit der spezifischen Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles  $\mathfrak{R}$  durch die Beziehung

$$\mathfrak{S} = \frac{32 \pi^2 \mathfrak{R}}{3 c}$$

zusammenhängt.

Für  $T=0$  wird  $\mathfrak{S}=0$  und  $u=0$ , aber  $\bar{U}=h\nu/2$ . Dieser von der Temperatur unabhängige Energierest gehört also zur „latenten“ Energie<sup>1)</sup>, welche nicht zur Wärmekapazität, wohl aber zur trägen (und ponderablen) Masse beiträgt und auch die Quelle der radioaktiven Wirkungen bildet.

#### § 5. Emissionszahl. Akkumulationszeit.

Die vorstehende Ableitung der Strahlungsformel ist zwar eindeutig und in sich widerspruchsfrei, aber die darin be-

1) M. Planck, Berliner Ber. v. 13. Juni 1907, p. 567; Ann. d. Phys. 26. p. 30. 1908.

handelnden physikalischen Vorgänge sind in der Natur günstigenfalls nur in gewisser Annäherung anzutreffen. Zur näheren Untersuchung der bestehenden Abweichungen empfiehlt es sich, die physikalischen Eigenschaften des hier angenommenen idealen Oszillators weiter ins einzelne zu verfolgen und, soweit es möglich ist, mit Beobachtungsergebnissen in Beziehung zu bringen. Dahin gehört die Berechnung der Anzahl der stattfindenden Emissionen, ferner der Akkumulationszeit, d. h. der Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Emissionen eines Oszillators verstreicht.

Bezeichnen wir mit  $\tau_1$  die Zeit, welche ein Oszillator gebraucht, um aus der ihn allseitig umgebenden schwarzen Strahlung ein Energieelement aufzunehmen, so ist nach (18)

$$(28) \quad \tau_1 = \frac{4 L h \nu}{3}.$$

Nun hat offenbar in einem System von  $N$  stationär bestrahlten Oszillatoren während der Zeit  $\tau_1$  jeder Oszillator gerade einmal Gelegenheit, eine Emission auszuführen, und zwar ist hierfür die Wahrscheinlichkeit gleich  $\eta$ . Dies ergibt als *Emissionszahl pro Zeiteinheit* den Wert:

$$(29) \quad \frac{N \cdot \eta}{\tau_1} = \frac{8 \pi^2 \nu^2}{3 c^3 L} \cdot e^{-\frac{h \nu}{k T}} \cdot N.$$

Die Emissionszahl wächst also, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur, doch nicht unbegrenzt, sondern nur bis zu einem bestimmten Maximum, welches von der Schwingungszahl abhängt. Daraus ergibt sich durch eine einfache Überlegung auch die *mittlere Akkumulationszeit*, d. h. die Zeit, welche im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Emissionen eines Oszillators verstreicht:

$$(30) \quad \frac{3 c^3 L}{8 \pi^2 \nu^2} \cdot e^{\frac{h \nu}{k T}},$$

und die Anzahl der Schwingungen, die ein Oszillator im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Emissionen ausführt:

$$(31) \quad \frac{3 c^3 L}{8 \pi^2 \nu} \cdot e^{\frac{h \nu}{k T}}.$$

Um eine Vorstellung von der Größe dieser Zahlen zu bekommen, nehmen wir an, daß die Schwingung eines Oszillators



in der Bewegung eines Elektrons von der Ladung  $e$  und der Masse  $m$  besteht. Dann ist nach den Gleichungen (1) und (2)

$$(32) \quad L = \frac{m}{e^2}.$$

Setzt man noch  $v = c/\lambda$  und benutzt für  $e/m$  den neuesten Wert von Bestelmeyer<sup>1)</sup>:

$$\frac{e}{m} = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c,$$

ferner:

$$e = 4,69 \cdot 10^{-10}, \quad c = 3 \cdot 10^{10},$$

$$h = 1,35 \cdot 10^{-16}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27},$$

so ergibt sich aus (31) für die *mittlere Zahl der ungestörten Schwingungen*:

$$1,37 \cdot 10^{11} \cdot \lambda \cdot e^{\frac{1,46}{\lambda T}}.$$

Mißt man  $\lambda$  nicht in cm, sondern in  $\mu$ , so wird daraus:

$$(33) \quad 1,37 \cdot 10^7 \cdot \lambda \cdot e^{\frac{14600}{\lambda T}}.$$

Nach der hier behandelten Hypothese muß diese Zahl sehr groß sein, weil sonst der Absorptionsgleichung (18) ihre Grundlage entzogen würde. Das ist nun auch in der Tat unter gewöhnlichen Umständen der Fall. Nur wenn die Temperatur  $T$  größer wird als  $10^{11}$ , und zugleich die Wellenlänge  $\lambda$  kleiner als  $10^{-6} \mu$ , würde die Zahl der ungestörten Schwingungen von mittlerer Größenordnung werden können und daher in den angestellten Betrachtungen eine Modifikation eintreten müssen.

Für die Emissionszahl eines Oszillators pro Sek. ergibt sich nach (29) in denselben Einheiten:

$$(34) \quad \frac{2,18 \cdot 10^7}{\lambda^2} \cdot e^{-\frac{14600}{\lambda T}},$$

und für die mittlere Akkumulationszeit nach (30):

$$(35) \quad 4,58 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^2 \cdot e^{\frac{14600}{\lambda T}}.$$

Über die näheren Einzelheiten beim Vorgang der Emission, namentlich über die Zahl der emittierten Wellenlängen, sagt

1) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 35. p. 928. 1911.

die hier behandelte Hypothese nichts aus. Es erscheint nahelegend, dieselbe dahin zu erweitern, daß jede Emission mit der Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons verbunden ist. Dies würde natürlich die Einführung einer neuen Energieform: der Energie des freien Elektrons, und daher auch eine neue Betrachtungsweise nötig machen.

Ein anderer Umstand, der beim Vergleich des hier behandelten idealen Falles mit den wirklichen Vorgängen zu berücksichtigen wäre, ist der, daß in Wirklichkeit die Oszillatoren weder linear noch unabhängig voneinander schwingen, sondern sich in unmittelbarer Nachbarschaft gegenseitig stark beeinflussen werden.

Dies sind wohl die hauptsächlichsten Richtungen, nach denen ein weiterer Ausbau der Theorie erfolgen mußte. Die dazu nötigen Anhaltspunkte können natürlich nur aus den Erfahrungen an nicht stationären oder selektiven Vorgängen (Linienspektren, Röntgenstrahlen, Elektronen- und Ionenstrahlen usw.) gewonnen werden. Andeutungen für einen Zusammenhang des universellen Wirkungsquantums  $h$  mit anderen Atomkonstanten liegen ja bereits mehrfach vor.

Berlin, Dezember 1911.

(Eingegangen 14. Januar 1912.)

**3. Magnetochemische Untersuchungen.  
Die thermomagnetischen Eigenschaften der  
Elemente. II;  
von Morris Owen.<sup>1)</sup>**

[Aus dem Bosscha-Laboratorium.]

Bezeichnungen.

$D$ , Dichte,	$a$ , Atomgewicht,
$M$ , Masse,	$g$ , Eisengehalt,
$V$ , Volum,	$\theta$ , Temperatur,
$\mathfrak{F}$ , Kraft,	$\chi = \kappa/D$ , spezif. Suszeptibilität,
$\mathfrak{H}$ , Feldintensität,	$\chi_{\infty}$ , Grenzwert derselben,
$\mathfrak{J}$ , Magnetisierung,	$\kappa = \chi D$ , Suszeptibilität,
$\mathfrak{E}$ , spezif. Magnetisierung,	$\sigma$ = spez. „Ferromagnetisierung“.

Von den heute erkannten 83 (70 + 13 „seltenen“) Elementen hatte Hr. Honda seinerzeit bei gewöhnlicher und höherer Temperatur 43 untersucht. Diese Zahl ist jetzt auf 58 erhöht worden; zur Untersuchung gelangten bei hoher Temperatur die hinzugekommenen 15, sowie sämtliche 58 Elemente bei niedriger Temperatur.

Die Suszeptibilität bei gewöhnlicher Temperatur ist von vielen Forschern gemessen worden; die einzelnen Ergebnisse weichen voneinander noch recht erheblich ab. Hr. Honda arbeitete mit einem maximalen Felde von 23 Kilogauss, welches bereits mehr als den doppelten Wert der früher benutzten hatte. Es ist mir gelungen noch etwas stärkere Felder zu verwenden, was in jeder Hinsicht erhebliche Vorzüge bietet.

1) Fortsetzung der Arbeit Kōtarō Hondas, Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910, wo eine Literaturzusammenstellung zu finden ist; wegen vieler Einzelheiten sei darauf hingewiesen. Eine vorläufige Mitteilung erschien Versl. Kon. Akad. Wet. Amst. 20. p. 673. 1911.

## I. Versuchsanordnung.

Diese war in der Hauptsache dieselbe wie bei Curie und anderen und ähnlich der Hondaschen Anordnung. Die auf die untersuchten Körper in einem ungleichförmigen Felde wirkende Kraft wurde mittels Torsionswage gemessen. Eine Heizvorrichtung und ein Dewar-Gefäß wurden bei höheren bzw. niedrigen Temperaturen benutzt. Die spezifische Suszeptibilität wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\chi = \frac{\mathfrak{F}_v}{M} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}_x \frac{\partial \mathfrak{F}_x}{\partial y}}$$

gegeben.  $\mathfrak{F}_y$  läßt sich mit der Torsionswage unmittelbar messen.

*Magnetisches Feld.* Ein großes Modell des neuerdings von Hrn. du Bois beschriebenen neuen Halbringelectromagnets<sup>1)</sup> stand zu meiner Verfügung. Die folgenden drei Bedingungen sind bei der Hondaschen Versuchsanordnung möglichst eingehalten.

1. Der zu untersuchende Körper soll an eine Stelle im Felde kommen, wo  $\mathfrak{F}_x \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  ein Maximum aufweist.
2. Das Feld in diesem Punkte soll möglichst stark sein.
3. Um diese Stelle herum muß genügend Platz sein für die Heiz- bzw. Kühlvorrichtung.

Die erste Bedingung ist meiner Ansicht nach nicht so wichtig. In der Nähe einer solchen Stelle verändert sich das Feld sehr rasch, so daß bei einem einigermaßen ausgedehnten Probestücke seine Veränderlichkeit in dessen Bereich recht erheblich sein kann. Es kommt sehr darauf an, während einer Untersuchungsreihe genau den gleichen Punkt jederzeit wieder aufzufinden; jedoch darf er nicht mit den labilen Punkten für para- bzw. diamagnetische Körper zusammenfallen. Ferner hängt der Punkt, wo  $\mathfrak{F}_x \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  ein Maximum erreicht, ein wenig ab vom Erregerstrom, und zwar liegt er bei schwächeren Strömen dem Achsenschnittpunkt etwas näher. Die Erfüllung der zweiten Bedingung hängt mit der ersten offenbar zusammen, obwohl  $\mathfrak{F}_x$  und  $\mathfrak{F}_x \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  ihre Maximalwerte nicht im gleichen

1) H. du Bois, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 11. p. 709. 1909; Zeitschr. für Instrumentenk. 31. p. 362. 1911.

Punkte erreichen. Die zweite Bedingung erscheint wichtiger als die erste, namentlich weil die Verunreinigung durch Eisen in starken Feldern einen geringeren Einfluß ausübt.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß ziemlich scharfe Polspitzen günstiger sind als abgeflachte und daß die beiden Holmachsen des Elektromagnets einen Winkel von ungefähr  $25^\circ$  bilden sollen (vgl. Fig. 1). Dieser Winkel gilt für einen Punkt  $P$ , im Abstand  $+5$  mm vom Achsenschnittpunkt  $A$ .

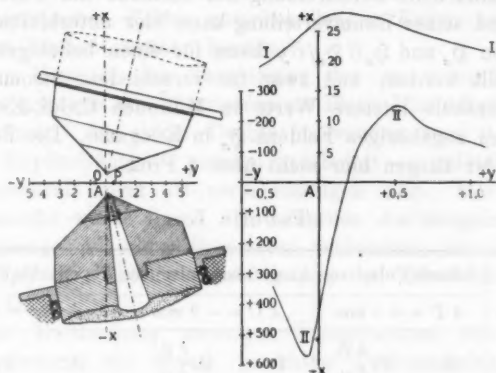


Fig. 1.

Mit dieser Anordnung und einem Polspitzenabstand von 3 mm konnte ich für die Versuche bei Zimmertemperatur ein Maximalfeld von ca. 26 Kilogauss im Punkte  $P$  erreichen. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit von der Temperatur konnten solche hohe Felder wie bei Zimmertemperatur leider nicht verwendet werden, weil die dritte Bedingung dann erfüllt sein muß. Die Anordnung war bei hoher und niedriger Temperatur dieselbe, und zwar scharfe Polspitzen im Abstand von 3 mm. Die Stelle  $O$ , an welche die zu untersuchenden Körper gebracht werden, ist dem Achsenschnittpunkt  $A$  möglichst zu nähern. Zu diesem Zwecke sind die Polspitzen auf der Seite des größten Winkels in vertikaler Richtung zylindrisch ausgefräst, um dem Dewar-Gefäß Platz zu gewähren. Der Abstand  $AO$  war gleich 9 mm. Diese Anordnung erwies sich am günstigsten für Temperaturuntersuchungen. Die Stelle  $(-9 \text{ mm})$

war jedoch für mehrere stark paramagnetische Elemente labil. Ich habe in diesen Fällen mit abgeflachten Polspitzen im Abstände von 19 mm und einem Achsenwinkel von  $10^\circ$  an einer Stelle, welche 8 mm vom Achsenschnittpunkt  $A$  entfernt war, gearbeitet.

Beim Berechnen des absoluten Wertes der Suszeptibilität kommen die Größen  $\mathfrak{F}_y, M, \mathfrak{F}_x, \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  in Betracht. Mit Ausnahme von  $\partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  lassen sich diese leicht genau messen. Eine ausführliche Beschreibung der Methode der Feldbestimmung und seiner Raumverteilung kann hier unterbleiben. Der Wert von  $\mathfrak{F}_x$  und  $\mathfrak{F}_x \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  kann für einen beliebigen Punkt festgestellt werden, und zwar für verschiedene Stromstärken. Tab. 1 enthält letztere Werte in Millionen C.G.S.-Einheiten, nebst den zugehörigen Feldern  $\mathfrak{F}_x$  in Kilogauss. Die Beobachtungsfehler stiegen hier nicht über 1 Proz.

Tabelle 1.

Erreger- strom	Scharfe Polspitzen		Ausgefräste Polspitzen		Abgeflachte Polspitzen	
	$A P = + 5 \text{ mm}$		$A O = - 9 \text{ mm}$		$A O' = - 8 \text{ mm}$	
	$\mathfrak{F}_x$	$\mathfrak{F}_x \frac{\partial \mathfrak{F}_x}{\partial y}$	$\mathfrak{F}_x$	$\mathfrak{F}_x \frac{\partial \mathfrak{F}_x}{\partial y}$	$\mathfrak{F}_x$	$\mathfrak{F}_x \frac{\partial \mathfrak{F}_x}{\partial y}$
3 Amp.	9,87	72,9	3,59	9,6	2,83	3,6
4 „	11,89	109,8	4,74	16,6	3,89	6,4
5 „	14,21	133,8	5,79	23,9	4,70	9,5
6 „	16,20	150,2	6,86	32,5	5,63	13,3
7 „	17,88	161,8	7,83	41,2	6,43	18,2
9 „	20,34	171,3	9,72	57,7	7,97	27,5
12 „	22,55	183,4	11,75	76,2	10,03	40,6
17 „	24,39	194,4	13,52	90,8	11,63	50,6
25 „	25,88	202,1	14,97	102,4	12,95	58,3

Außerdem stellen die Ordinaten der Kurve I in Fig. 1 das Feld in Kilogauss dar (rechte Ordinaten-skale), die von II den Wert  $\mathfrak{F}_x \partial \mathfrak{F}_x / \partial y$  in Millionen C.G.S. (linke Skale) bei 25 Amp. und den scharfen Polspitzen.

*Torsionswaage.* Diese wurde bereits beschrieben; weitere Einzelheiten sind folgende: Eine kleine Kupferkapsel von 4 mm innerem Durchmesser war an dem Magnesiagrohr befestigt. Für

Pulver und solche Elemente, die an der Luft leicht oxydieren, wurde eine zweite Kupferkapsel von 4 mm äußerem Durchmesser und 4 mm Höhe mit Deckel benutzt. Diese beiden Kapseln wurden auch bei niedriger Temperatur gebraucht; nur *Br*, *J* und *S* (gepulvert) erforderten eine Elfenbeinkapsel mit Deckel. Für die Versuche bei hoher Temperatur wurde eine Magnesiakapsel mittelst eines Platindrahtes angehängt. Der Empfindlichkeit der ganzen Anordnung entsprechend hatten diese Kapseln minimale Massen, so daß die Veränderlichkeit des magnetischen Feldes zwischen beiden Enden nur einen geringen Einfluß ausüben konnte.

Zur Messung der Temperatur des zu untersuchenden Körpers gelangte ein Thermoelement Platin-Platinrhodium zur Verwendung. An einem Drahtende wurden zwei 0,025 mm starke Kupferdrähte — parallel geschaltet — gelötet, deren Direktionskraft ganz zu vernachlässigen war. Der andere Thermodraht wurde durch den silbernen Aufhängedraht der Torsionswaage mit dem Pyrometer verbunden; der Gesamtwiderstand des Thermokreises betrug bei dieser Schaltung etwa 3  $\Omega$ .

Zur Bestimmung niedriger Temperaturen wurde das Thermoelement mit einem geeichten Drehspulgalvanometer unter Vorschaltung von 330  $\Omega$  verbunden. Das Thermoelement wurde mit einem in der Reichsanstalt geprüften Platinwiderstandsthermometer verglichen.<sup>1)</sup> Durch die bekannte quadratische Beziehung für den Widerstand

$$R = R_0(1 + \alpha \theta + \beta \theta^2)$$

ist die Temperatur bestimmt. Die Konstanten des obigen Widerstandsthermometers sind:

$$R_0 = 49,9 \Omega,$$

$$\theta > 0^\circ; \alpha = + 3,923 \times 10^{-3}, \quad \beta = - 6,22 \times 10^{-7},$$

$$\theta < 0^\circ; \alpha = + 3,917 \times 10^{-3}, \quad \beta = - 9,20 \times 10^{-7}.$$

Das Platinthermometer und das Thermoelement wurden zusammen gebunden und in ein Dewar-Gefäß gebracht, welches

1) Vgl. L. Holborn u. F. Henning, *Ann. d. Phys.* 35. p. 761. 1911.

eine Mischung von flüssiger Luft und fester Kohlensäure enthält. Mit dieser Mischung konnten die zwischen etwa  $-190^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$  variierenden Temperaturen dargestellt werden. Für Temperaturen zwischen  $+18^{\circ}$  und  $-79^{\circ}$  wurden Mischungen verschiedener Mengen fester Kohlensäure und Alkohol verwendet. Das Verfahren wurde für Temperaturen von  $18^{\circ}$  und  $24^{\circ}$  der zweiten Thermoelementlötstelle zweimal durchgeführt und Kurven gezogen, welche die Beziehung zwischen dem Galvanometeraussschlag und der Temperatur veranschaulichten. Bekanntlich sind diese Kurven nicht genau parabolisch. Wenn  $\delta$  den Galvanometeraussschlag bedeutet, dann ist  $d\delta/d\theta = 0$  bei ca.  $-130^{\circ}$ ; infolgedessen wurde zwischen  $-120^{\circ}$  und  $-140^{\circ}$  nicht beobachtet. In der Nähe dieser Temperaturen konnte der Temperaturfehler höchstens  $5^{\circ}$  betragen, im allgemeinen jedoch viel weniger, etwa 1 bis  $2^{\circ}$ . Je höher die Temperatur der zweiten Lötstelle, desto größer ist der Galvanometeraussschlag, welcher einer gegebenen Temperatur entspricht. Die Ausschläge, welche irgend einer Temperatur zwischen  $18^{\circ}$  und  $24^{\circ}$  entsprechen, wurden nachträglich interpoliert.

Die elastische Direktionskraft des Gehänges wurde durch die Methode der superponierten Trägheitsmomente festgestellt. Das Ölgefäß der Torsionswaage wurde entfernt und zwei gleiche Messingzylinder von 49,84 g Masse, 33 mm Länge und 15 mm Durchmesser in gleichem Abstände  $l$  aufgehängt. Bekanntlich ist die Direktionskraft  $f$  (pro Grad Torsion) durch die Gleichung

$$f = 4\pi^2 M \frac{l_1^3 - l_2^3}{\tau_1^2 - \tau_2^2}$$

gegeben, worin  $M$  die Gesamtmasse der beiden Messingzylinder,  $\tau_1, \tau_2$  die Schwingungsperioden, welche den Abständen  $l_1$  bzw.  $l_2$  entsprechen, bedeuten.

Die Direktionskraft, welche drei verschiedenen Längen  $L$  des silbernen (0,17 mm dicken) Aufhängedrahtes entspricht, wurde in jedem Falle als Durchschnitt sechs verschiedener Stellungen der Messingzylinder ermittelt. Der horizontale Abstand  $\delta$  zwischen dem Aufhängedraht und dem Versuchsobjekt betrug 67 mm. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:



$L$	$f$	$L \times f$	$f/b$
15,6 cm	2,941 C.G.S.	45,88 C.G.S.	0,4390 C.G.S.
20,0 „	2,250 „	45,00 „	0,3358 „
23,1 „	1,989 „	45,95 „	0,2969 „

Die Längen 15,6 und 23,1 cm wurden am meisten benutzt. Für die mit den abgeflachten Polspitzen untersuchten stark paramagnetischen Substanzen war ein Silberdraht von 0,25 mm Durchmesser und 16 cm Länge nötig. Der Wert von  $f$  in diesem Falle betrug 12,308 C.G.S.

*Dewar-Gefäß.* Dieses war 17 cm lang; es hatte einen äußeren Durchmesser von 19 mm und eine lichte Weite von 15 mm. Ein Kupferrohr von 10 mm Durchmesser, welches am unteren Ende verschlossen war, diente dazu, die Probesubstanz vor der unmittelbaren Wirkung der flüssigen Luft zu schützen, die in den Zwischenraum der beiden Rohre hinein gegossen wurde. Es hat sich als empfehlenswert herausgestellt, in trockenem Stickstoff zu arbeiten, welcher mittelst eines engen Messingrohres am unteren Ende des Kupferrohres eingeführt wurde.

*Elektrischer Ofen.* Dieser, sowie das Dewar-Gefäß wurden an einem Stativ zwischen den Polen des Elektromagnets befestigt.<sup>1)</sup> Beim Erhitzen der zu untersuchenden Körper habe ich stets einen langsamen Strom trockener Kohlensäure zugeführt, so daß sich der Körper immer in dieser Atmosphäre befand und eine Oxydation fast völlig vermieden wurde. Da die Suszeptibilität der Kohlensäure sowie des Stickstoffes kaum ins Gewicht fällt, kommt die der Magnetisierbarkeit der umgebenden Atmosphäre entsprechende Korrektur dabei nicht in Betracht. Bei Zimmertemperaturuntersuchungen wurde ein Zinkkasten um die Polspitzen gebaut, und der Stickstoff, welcher zuerst eine alkalische Pyrogalllösung, dann Calciumchlorid und endlich konzentrierte Schwefelsäure durchstrich, wurde dann von unten in den Kasten geleitet. Die Stellung der Kapsel zwischen den Polspitzen wurde mittels einer Millimeterskala, welche am Zinkkasten befestigt war, fixiert.

1) Vgl. K. Honda, l. c. p. 1035, Fig. 4, wo auch die am Ofen entlang ermittelte Temperaturverteilung angeführt ist.

Reihe	Elemente		Physikalischer Zustand	Bezugsquelle	Eisen-gehalt Promille	Metallograph. Zustand des Eisens	M. Owen	M.
	Zeichen	Atom-gewicht						
2	Li	7,00	Stangen	Kahlbaum	0,060 F	—	+0,50	
	Be	9,1	Regulus	Prof. Freund	40,000! F	—	-0,97 [28]	-1,0
	B	11,0	Kristallisiert	Kahlbaum	—	—	-0,66	
	C	12,00	Diamantbort	Amsterd. Schleif.	0,150 B	—	-0,495	
3	Na	23,00	Stangen	Kahlbaum	0,200 B	—	+0,503	
	Mg	24,32	Gewalzt	Prof. Tammann	0,180 B	—	+0,897 [28]	+0,2
	Al	27,1	Guß	Neuhausen A.G.	1,500 B	FeAl <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	+0,62 [26]	+0,5
	Si	28,3	Kristallisiert	Kahlbaum	—	FeSi <sup>2)</sup>	-0,130	
	P	31,0	Weiß, Stangen	Kahlbaum	—	—	-0,869	
	S	32,07	Rhombisch	Kahlbaum	0,04 F	—	-0,485	
4	K	39,10	Stangen	Kahlbaum	0,70 B	—	+0,58	
	Ca	40,09	Elektrolytisch	Kahlbaum	1,60 F	—	+1,10	
	Ti	48,1	Regulus	Merck	—	—	+1,24	
	V	51,2	Regulus	Merck	84,50! B	Mischkristall <sup>3)</sup>	+2,40	
	Cr	52,1	Guß	Kahlbaum (nach Goldschmidt)	5,80 B	Mischkristall <sup>4)</sup>	+3,16 [26]	+2,8
	Mn	54,93	Guß	Kahlbaum	—	Mischkristall <sup>5)</sup>	+8,93	
5	Cu	63,57	Elektrolyt. Draht	Siemens-Halske	ca. 0,004 F	Mischkristall <sup>6)</sup>	-0,085	
	Zn	65,37	Granuliert	Kahlbaum	<0,001 B	Mischkristall <sup>7)</sup>	-0,151 [26]	-0,1
	Ga	69,9	Regulus	Prof. Stock	—	—	-0,225 [15]	-0,2
	Ge	72,5	Regulus	Tornows Erben	<0,010 F	—	-0,114 [26]	-0,1
	As	75,0	Schwarz (sublim.)	„Kahlbaum“	—	—	-0,30 [26]	-0,3
	Se	79,2	Metall (sublim.)	Dr. Marc	0,060 F	—	-0,32	
	Br	79,92	Flüssig	Kahlbaum	nicht nachweisbar	—	-0,403	
6	Rb	85,45	Regulus	Merck	0,365 B	—	+0,076	
	Sr	87,62	Regulus	Merck	5,320 B	—	+3,38 [26]	-0,2
	Zr	90,6	Kristallisiert	Merck	—	—	+0,095 [26]	-0,4
	Nb	98,5	Regulus	Prof. Freund	ca. 0,250 F	—	+1,75 [26]	+1,6
	Mo	96,0	Pulver	Merck	0,524 B	—	+0,603 [26]	+0,5
	Ru	101,7	Regulus	Heraeus	0,600 B	—	+0,895 [26]	+0,4
	Rh	102,9	Regulus	Heraeus	—	—	+1,08	
	Pd	106,7	Regulus	Heraeus	—	—	+5,20	
7	Ag	107,88	Regulus	Heraeus	0,007 F	nicht mischb. <sup>8)</sup>	-0,187 [28]	-0,2
	Cd	112,40	Guß	„Kahlbaum“	<0,001 F	nicht mischb. <sup>9)</sup>	-0,179 [26]	-0,18
	Jn	114,8	Elektrolytisch	Prof. Thiel	0,002 F	—	-0,104 [26]	-0,11
	Sn	119,0	Elektrolyt. Wolle	Kahlbaum	0,001 F	Verbindung <sup>10)</sup>	+0,02	
			Grauzinn	Impfung Cohen	0,160 B	—	-0,255	
	Sb	120,2	Regulus (gepulv.)	Merck	<0,001 F	FeSb <sub>2</sub> <sup>11)</sup>	-0,815	
	Te	127,5	Stangen	Kahlbaum	{ nicht nachweisbar } B	—	-0,303	
	J	126,92	Kristallinisch	Merck	{ nicht nachweisbar } B	—	-0,360	

tabelle 2.

Spezifische Suszeptibilität $\chi \times 10^6$						Dichte	Schmelzpunkt	Zeichen
M. Owen	K. Honda	St. Meyer	J. Koenigsberger	Andere Forscher	An- genom. Wert			
[26] -1,03 [∞]	-0,71 -0,49				+0,50 -1,00 -0,7 -0,49	0,59 1,93 2,53 3,52	186° ^ 960 — —	Li Be B C
[26] +0,263 [∞] [26] +0,581 [∞]	+0,51 +0,55 +0,65 -0,123 -0,88  -0,48	+0,58	+2,28 [2] +0,71	L) +0,65, W) +0,72  B) -0,68, C) -0,92 Q) -0,91 B) -0,37, C) -0,51 L) -0,40, W) -0,35	+0,51 +0,26? +0,60 -0,13 -0,90  -0,49	0,98 1,74 2,58 2,39 1,83  2,07	97° 633 657 — 44  115	Na Mg Al Si P  S
[26] +2,87 [∞]	+0,40  +3,18 +1,50 +3,75  +10,6	+1,9			+0,40 +1,10 +1,2 +1,50 +2,9  ?	0,86 1,58 4,87 5,8 6,8  7,4	62° 780 — 1710 1515  —	K Ca Ti V Cr  Mn
[26] -0,158 [∞] [26] -0,244 [∞] [26] -0,118 [∞] [26] -0,310 [∞]	-0,086 -0,154  -0,31 -0,32 -0,375	-0,071	-0,088 -0,130  -0,26	B) -0,120, Ch) -0,090 L) -0,142  C) -0,32 C) -0,41, Q) -0,44	-0,085 -0,155 -0,24 -0,12 -0,31 -0,32 -0,40	8,95 7,13 5,95 5,47 4,73 4,8 3,15	1084° 419 30 890 — 217 -7	Cu Zn Ga Ge As Se Br
[26] -0,24 [∞] [26] -0,44 [∞] [26] +1,65 [∞] [26] +0,558 [∞] [26] +0,434 [∞]	-0,45 +1,29 +0,039 +0,56 +1,14 +5,79	+0,25	ca. +5,3	F) +1,040 C) +5,3, F) +5,82	+0,07 -0,2? -0,45 +1,3 +0,039 +0,43 +1,1 +5,2	1,52 2,54 6,4 12,7 8,6 12,3 12,1 11,4	38° — — 1950 > 2500 ca. 2000 1940 1545	Rb Sr Zr Nb Mo Ru Rh Pd
[26] -0,201 [∞] [26] -0,185 [∞] [26] -0,112 [∞]	-0,205 -0,169 -0,10 +0,027 -0,35  -0,317 -0,348	-0,121 -0,131	-0,142	B) -0,168, D) -0,162  W) +0,052  E) -0,84, L) -0,56 C) -0,68 C) -0,31, E) -0,26 B) -0,63, C) -0,38	-0,20 -0,18 -0,11 -0,02 ca. -0,35 -0,82  -0,32 -0,38	10,5 8,6 7,1 7,3 5,8 6,7  6,3 4,95	960° 322 155 233  631  450 114	Ag Cd Jn Sn  Sb  Te J

Haupttabelle 2

Reihe	Elemente		Physikalischer Zustand	Bezugsquelle	Eisengehalt Promille	Metallograph. Zustand des Eisens	M. Owen
	Zeichen	Atomgewicht					
8	Cs	132,81	Elektrolytisch	Merck	0,040 B	—	— 0,100
	Ba	137,37	Regulus	Merck	0,588 B	—	+ 1,84 [18]
	Ce	140,25	Regulus	Merck	—	—	+15,35
	Pr	140,6	Regulus	Prof. Freund	ca. 0,600 F	—	+25,20
	Nd	144,3	Regulus	Prof. Freund	ca. 0,140 F	—	+36,21
9	Er	167,4	Pulver (metall.)	Merck	2,000 B	—	+32,27 [18]
10	Ta	181,0	Blech	Dr. von Bolton	nicht nachweisbar F	—	+ 0,81
	W	184,0	Regulus	Prof. von Wartenberg	—	—	+ 0,252 [26]
	Os	190,9	Faserig (sublim.)	Heraeus	0,080 B	—	+ 0,048
	Jr	198,1	Regulus	Heraeus	nicht nachweisbar	—	+ 0,129
	Pt	195,0	Draht	Heraeus	0,025 B	Mischkristall <sup>19)</sup>	+ 0,90 [26]
11	Au	197,2	Blech	Heraeus	< 0,002 B	Mischkristall <sup>18)</sup>	— 0,141 [26]
	Hg	200,0	Flüssig	„Kahlbaum“	< 0,001 F	Amalgam	— 0,180 [26]
	Tl	204,0	Stangen	Kahlbaum	< 0,001 F	nicht mischb. <sup>14)</sup>	— 0,231
	Pb	207,10	Stangen	Kahlbaum	0,020 B	nicht mischb. <sup>14)</sup>	— 0,114 [26]
	Bi	208,0	Elektrolyt. (pulv.)	Hartmann Braun	< 0,001 B	nicht mischb. <sup>14)</sup>	— 1,33 [26]
12	Th	232,42	Pulver	Dr. von Bolton	0,153 B	—	+ 0,081
	U	238,5	Regulus	Kahlbaum (nach Moissan)	7,58! B	—	+ 3,26 [26]

- 1) R. Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. p. 129. 1908.
- 2) W. Guertler u. G. Tammann, ebenda 47. p. 163. 1905.
- 3) R. Vogel u. G. Tammann, ebenda 58. p. 73. 1908.
- 4) W. Treitschke u. G. Tammann, ebenda 55. p. 402. 1907.
- 5) M. Levin u. G. Tammann, ebenda 47. p. 136. 1905.
- 6) R. Sahmen, ebenda 57. p. 13. 1908.
- 7) A. v. Vegesack, ebenda 52. p. 37. 1907.
- 8) G. T. Petrenko, ebenda 53. p. 212. 1907.
- 9) E. Isaac u. G. Tammann, ebenda 55. p. 58. 1907.
- 10) E. Isaac u. G. Tammann, ebenda 53. p. 285. 1907.  
(Verbindungsformel noch nicht bekannt.)
- 11) N. S. Kurnakow u. N. S. Konstantinow, ebenda 58. p. 1. 1908.
- 12) E. Isaac u. G. Tammann, ebenda 55. p. 63. 1907.
- 13) E. Isaac u. G. Tammann, ebenda 53. p. 294. 1907.
- 14) E. Isaac u. G. Tammann, ebenda 55. p. 58. 1907.
- 15) M. v. Pirani u. A. R. Meyer, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 551. 1911.
- K. Honda, Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910.
- St. Meyer, Wied. Ann. 68. p. 325; 69. p. 236. 1899; Ann. d. Phys. 1.

(Fortsetzung).

Spezifische Suszeptibilität $\chi \times 10^6$						Dichte	Schmelzpunkt	Zeichen
M. Owen	K. Honda	St. Meyer	J. Koenigsberger	Andere Forscher	An-genom. Wert			
+0,93 [ $\infty$ ]					- 0,10	1,88	26°	Cs
					+ 0,9	3,75	850	Ba
					+15	7,04	623	Ce
					+25	6,48	940	Pr
					+36	6,96	840	Nd
+22,29 [ $\infty$ ]					+22,3	4,77	—	Er
+0,222 [ $\infty$ ]	+0,93	+5,6			+ 0,8	16,6	2850° <sup>15)</sup>	Ta
	+0,33	+0,55	+0,70		+ 0,22	19,1	ca. 2900°	W
	+0,039			F) +0,218	+ 0,04	22,5	ca. 2500	Os
	+0,147				+ 0,13	22,4	2355	Jr
+0,80 [ $\infty$ ]	+1,097		+1,35	F) +1,05	+ 0,8	21,5	1750	Pt
-0,152 [ $\infty$ ]	-0,129		-0,157	Q) -0,190	- 0,15	19,32	1064°	Au
-0,184 [ $\infty$ ]	-0,193	-0,151			- 0,19	13,56	-39	Hg
	-0,244		-0,385	B) -0,091, L) -0,073	- 0,24	11,8	290	Tl
-0,120 [ $\infty$ ]	-0,120		-0,118	B) -1,69, C) -1,35,	- 0,12	11,37	327	Pb
-1,40 [ $\infty$ ]	-1,458			D) -1,39, E) -1,43, W) -1,28	- 1,40	9,80	268	Bi
+2,60 [ $\infty$ ]	+0,177				+ 0,08	11,3	1450°	Th
	+4,34				+ 2,6	18,7	—	U

p. 664. 1900. Angeführt sind in Tab. 2 p. 330 der ersten Arbeit enthaltene Messungen an festen Stückchen, und zwar  $\kappa/\gamma$ , korrigiert für den Einfluß der umgebenden Luft. Die in Tab. 1 p. 328 mitgeteilten Zahlen für Pulver führen zu allerlei Widersprüchen, auch nach deren Berichtigung, Handb. d. Physik 2. Aufl. 5. p. 265 u. 969. 1908.

J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66. p. 698. 1898.

B) E. Becquerel, Ann. de chim et phys. (5) 12. p. 34. 1887.

C) P. Curie, Ann. de chim. et phys. (7) 5. p. 289. 1895.

Ch) C. Chéneveau, Journ. de Phys. (4) 9. p. 163. 1910.

D) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. 60. p. 283. 1896; 63. p. 311. 1898.

E) A. v. Ettingshausen, Wiener Berichte 85. (2). p. 37. 1882; Wied. Ann. 17. p. 272.

F) W. Finke, Ann. d. Phys. 31. p. 149. 1910.

G) W. Gebhardt, Diss. Marburg 1909.

L) L. Lombardi, Mem. Acc. Sci. Torino (2) 47. p. 47. 1897.

P) J. Poggendorf, Pogg. Ann. 73. p. 619. 1848.

Q) G. Quincke, Wied. Ann. 24. p. 347. 1885.

W) A. P. Wills, Phys. Rev. 6. p. 223. 1898; Phil. Mag. (5) 45. p. 432. 1898.

Tabelle 3.

Reihe	Element	Physikalischer Zustand	Bezugsquelle	Eisengehalt Promille	Spezifische Suszeptibilität		
					M. Owen	M. Owen	K. Honda
2	Li	Stangen	Kahlbaum	2,857 B	+8,22 [15]	+0,25 [∞]	
	B	Stangen	Merck	0,575 B	+8,81 [15]	+3,11 [∞]	
	C	Kristallisiert	Kahlbaum	—	— 0,65		
		Ceylon Graphit (krist.)	Merck	—	versch. in versch. Richtungen		
		Ceylon Graphit (gepulvert)	Merck	1,860 B	— 4,00		— 2,02
3	Mg	Bogenkohle	Gebr. Siemens	—	— 1,83		
		Kohle (aus Zucker)	Kahlbaum	—	— 0,512 [26]		
		Kohle (aus Zucker)	Flügel	—	— 0,709		
	Al	Carbo Animalis	Merck	—	+0,537 [26]		
		Gaskohle glanzlos	Contin. Gasanstalt	—	— 1,291		
		" glänzend	"	—	— 1,219 [15]	— 1,313 [∞]	
	Si	Gewalzt	Prof. Tammann	0,428 B	+0,910 [26]	+0,310 [∞]	+0,695
		Barren	Kahlbaum	6,57 B	+1,20 [26]	+0,838 [∞]	+0,695
		Draht	Siemens-Halske	1,76 B	+0,706 [26]	+0,659 [∞]	— 0,143
	S	Amorph. Pulver	Kahlbaum	0,085 F	— 0,135 [26]	— 0,154 [∞]	
		Gefällt	Kahlbaum	—	— 0,471		
4	K	Kolloidal	Kahlbaum	—	— 0,516		
		Stangen	Kahlbaum	—	+0,630	+3,69 [∞]	+3,13
		In Stücken	Merck	18,75 B	+39,67 [18]		
		Regulus	de Haën	0,60 B	+2,64		
		Regulus	de Haën	21,50 B	+4,15		
	Cr	Kristallisiert	Merck	2,50 F	+3,90		

	Cr	Kristallisiert	Merk	2,50 F	—0,071 [26] —0,117	—0,086 [∞]	—0,086
5	Cu Ga	Elektrolyt. Stangen Regulus	Prof. Tammann Prof. Stock	0,468 B —			
6	Sr Zr Y Mo	Regulus Kristallisiert Regulus Regulus Regulus	Merk de Haën Prof. Freund Prof. Tammann Kahlbaum (nach Moissan)	1,123 B 0,370 B ca. 0,400 F	+1,151 [26] —0,292 [26] +6,04 [26] +0,91 +0,89 [26]	—0,094 [∞] —0,35 [∞] +5,31 [∞] —0,854 [∞]	—0,45 +1,04 +0,039
	Rh Pd	Regulus Regulus Blech	Prof. Tammann Heraeus Kahlbaum	— — —	+0,93 +1,03 +20,77 [18]		+6,12 [13]
7	Ag	Amorph. Präzip. Amorph. Präzip. Amorph. Präzip. Draht Kolloidal	Niederl. Münze Niederl. Münze Niederl. Münze Kahlbaum Kahlbaum Merk Merk Prof. Rosenheim	0,240 B 0,066 B 0,520 B 0,008 F 0,357 B }<0,001 F 0,031 B	—0,161 —0,175 —0,167 —0,175 [26] —0,276 —0,95 —0,654 —0,815 —0,278	—0,202 —0,167	
	Sb Te	Regulus (äquatorial) Regulus (axial) Regulus (gepulvert) Gefällt				—0,192 [∞]	
8	La Ce	Regulus Regulus	Prof. Freund Prof. Freund	0,140 F ca. 0,020 F	+1,10 [26] +16,62	+1,04 [∞]	
9	Er	Pulver (metall.)	de Haën	2,174 B	+45,79 [18]	+28,80 [∞]	





## II. Versuchsmaterial.

Die Gesamtzahl der von verschiedenen Firmen, auch in allotropischen Formen, gelieferten Präparate betrug 106. Diese sind in der Haupttabelle 2 und Tab. 3 übersichtlich zusammengestellt. Die meisten Elemente lieferten die Firmen Kahlbaum, sowie Merck in möglichst reinem Zustande. Durch Vermittelung des Hrn. Prof. du Bois erhielt ich von verschiedenen Chemikern besonders reine Elemente. Den Herren Bannow-Berlin, Dr. von Bolton-Charlottenburg, Prof. Cohen-Utrecht, van Eyndhoven-Berlin, Prof. Franz Fischer-Berlin, Prof. Freund-Frankfurt a. M., Hartmann & Braun-Frankfurt a. M., Dr. Heraeus-Hanau, Dr. Hoitsema-Utrecht, Dr. Marc-Jena, Prof. R. Meyer-Berlin, Prof. Rosenheim-Berlin, Prof. Stock-Breslau, Prof. Tammann-Göttingen, Prof. A. Thiel-Münster, Dr. K. Thiele-Berlin, Eug. Tornows Erben-Frankfurt a. M., Prof. Wallach-Göttingen, Prof. von Wartenberg-Berlin, Wolff-de-Beer-Berlin, bin ich daher zu größtem Dank verpflichtet.

Der Untersuchung bedürfen noch 25 Elemente. Die benutzte Methode ist für die 10 Gase H, He, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr, Xe nicht anwendbar. Für Fe, Ni, Co ist sie auch ausgeschlossen. Die übrigen 12 Elemente Scandium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Celtium, Radium konnte ich leider nicht in metallischem Zustande erhalten.

Einige orientierende Vorversuche wurden mit kolloidalem Schwefel und Silber und aus der elften Reihe Gold, Quecksilber, Wismut angestellt, welche ohne weitere chemische Prüfung oder Reinigung untersucht wurden. Die weitere Verfolgung dieser an sich interessanten Frage ist kaum ohne sachverständige chemische Mitarbeit möglich.

Wismut, Antimon und Graphit zeigten gerichtete Wirkungen, die bei der Diskussion der einzelnen Elemente näher erwähnt werden.

Um Arsen, Selen, Jod und Quecksilber möglichst eisenfrei zu erhalten, wurden diese mehrfach umsublimiert. Die Abtrennung kleinerer Proben von größeren Substanzmengen wurde möglichst sorgfältig mit eisenfreien Werkzeugen ausgeführt.

Diese, sowie die kleinen Probestücke wurden in Salzsäure abgewaschen oder abgekocht, so daß die an der Oberfläche eventuell noch anhaftenden Eisenteilchen verschwanden.

Wie bereits betont, weichen die Ergebnisse der bei Zimmertemperatur ausgeführten Untersuchungen verschiedener Forscher erheblich von einander ab. Eine Fehlerquelle rührt in erster Linie von der Allgegenwart des Eisens her. Übrigens ist das Eisen sehr ungleichmäßig in den chemischen Präparaten verteilt. Die Gegenwart des Ni und Co ist nur in wenigen Fällen zu befürchten. Es ist bemerkenswert, daß von den gesamten Präparaten, die zu meiner Verfügung standen, nur bei 12 Elementen der Eisengehalt nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl meine Ergebnisse in einigen Fällen, z. B. Quecksilber, trotzdem noch auf Spuren hinweisen.

Es ist namentlich zu bemerken, daß die Eisenbeimischung inhomogen verteilt ist. Während der vorliegenden Arbeit wurde die Inhomogenität der Eisenverteilung vielfach geprüft; an verschiedenen Stellen ausgeschnittene Probestücke aus demselben Präparat ergaben öfters Resultate, die sich sehr voneinander unterscheiden. Die Verschiedenheiten im Resultat sind wohl öfters durch Berücksichtigung der Struktur zu erklären; speziell ist dies der Fall bei Elementen verschiedener Bezugsquellen.

Die Eisenbestimmungen wurden von den Hrn. Dr. F. Flügel und Birnbräuer nach der kolorimetrischen Rhodaneisenmethode nach Lunge ausgeführt.<sup>1)</sup> Aus dem chemischen Arbeitsraum waren zuvor alle eisernen Gegenstände entfernt bzw. mit Asphaltlack behandelt, um die Bildung von Eisenflugstaub zu verhindern. Es wurden nur Geräte aus Jenaer Glas benutzt, die vorher ca. eine halbe Stunde mit rauchender HCl ausgekocht waren. Die zur Lösung benutzten Säuren waren die reinsten Kahlbaumschen Präparate. Die Hauptelemente wurden nach Möglichkeit in der Lösung belassen, da beim Fällen die geringe Menge Eisen eventuell mitgerissen, oder durch die dazu nötigen Manipulationen sogar etwas Eisen hineingebracht werden kann. Die Elemente wurden in einer möglichst geringen Säuremenge gelöst, die Lösung zur Trockene

1) G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1. p. 325.

verdampft, der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  und einigen Tropfen verdünnter  $\text{HNO}_3$  gespült. Zur Kontrolle wurde eine gleiche Säuremenge, wie sie zur Lösung des Elements verbraucht war, in demselben Gefäß zur Trockene verdampft, das Gefäß mit  $\text{H}_2\text{O}$  und einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  ausgekocht und die Lösung in einen anderen Versuchszylinder gespült. Es war dies nötig, da die Säuren eine ganz geringe Menge Eisen enthielten und durch das Kochen eventuell auch etwas Eisen aus dem Glase gelöst werden konnte.

In einige weitere Zylinder wurden verschiedene Mengen einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt gegeben, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter  $\text{HNO}_3$  erwärmt, und so viel  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben, daß in allen Zylindern dieselbe Flüssigkeitsmenge vorhanden war. Dann wurde überall eine bestimmte Menge einer 10 proz. Rhodanammonlösung und Äther zugegeben, innerhalb 10 Minuten mehrmals heftig geschüttelt und die Färbungen der Ätherschichten nach einer Stunde verglichen. Bei einem Gehalt von 5–20 Millionstel g Fe auf 1 g Substanz ließ sich dieser noch mit 10 Proz. Genauigkeit feststellen; war der Gehalt größer, so wurden von der Lösung aliquote Teile untersucht, so daß in einem Teil ca. 10 bis 15 Millionstel Fe waren; bei kleinerem Gehalt ist die prozentuale Genauigkeit geringer, doch läßt sich ein Millionstel Gramm Fe noch ganz sicher und bequem nachweisen. Störte ein Element durch die Farbe seiner Lösung oder durch Fällungserscheinungen die Reaktion, so mußte es durch  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt werden (z. B. Bi, Cu). Der  $\text{H}_2\text{S}$  wurde in einem Kippschen Apparat entwickelt, durch  $\text{H}_2\text{O}$  gut gewaschen und durch Glaswolle filtriert.

Es zeigte sich, daß durch die zur Fällung nötigen Manipulationen, wie Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ , Filtrieren, Eindampfen usw., stets eine kleine Menge Eisen in die Lösung gebracht wurde, wie die Kontrollversuche bewiesen. Die hineingebrachte Eisenmenge schwankte zwischen 15 und 20 Millionstel g Fe. Der Eisengehalt stellt sich in diesen Fällen als eine Differenz dar, deren Subtrahend 15 bis 20 ist; ist der Minuend nur um 2 bis 3 größer als der Subtrahend, so kann bei dem schwankenden Wert des Subtrahends statt 2 bis 3 mit derselben Wahrscheinlichkeit  $< 1$  gesetzt werden. Einige Elemente wurden durch Behandeln mit Chlor in der Hitze in Lösung gebracht; dabei

zeigte sich, daß durch die hierbei nötigen Manipulationen eine ziemlich bedeutende und zwar sehr wechselnde Menge Fe gelöst wurde. Kontrollversuche gaben 15 bis 20 Millionstel Fe. Die Aufschließung mit Chlor ist also nur dann zweckmäßig, wenn der Eisengehalt des Elementes  $>0,3$  Promille ist, anderenfalls müßte eine entsprechend größere Menge Substanz genommen werden. Mit Chlor wurden Ru, P, S, Si, Pt aufgeschlossen. Die durch F bzw. B bezeichneten Bestimmungen sind in der Haupttab. 2 und Tab. 3 enthalten. Die mit B bezeichneten Zahlen wurden den auch magnetisch untersuchten Probestücken selbst entnommen, die anderen größeren Proben. Die Empfindlichkeit der Methode hängt naturgemäß von der ursprünglichen Substanzmenge und der Anreicherung des Eisens in der Endlösung ab.

Die Zuverlässigkeit der Eisenbestimmungen kann aus den magnetischen Versuchen selbst beurteilt werden. Ist die Suszeptibilität konstant, so ist ein ferromagnetischer Bestandteil kaum anzunehmen. Bei den meisten Substanzen war dieses nicht der Fall. Wie Honda schon gezeigt hat, kann die Reinheit des Probestückes auch durch dessen thermomagnetische Eigenschaften geprüft werden: oberhalb  $700^{\circ}$  ist ein ferromagnetischer Einfluß kaum zu befürchten.

### III. Suszeptibilität bei Zimmertemperatur.

Als Zimmertemperatur gilt ca.  $18^{\circ}$ ; ein Grad über oder unter dieser Temperatur ist unerheblich. Zunächst wurde die Korrektur für die Kupferkapsel ermittelt; ein langsamer Stickstoffstrom wurde dem um die Polspitzen gebauten Zinkkasten zugeführt und die Kapsel genau an ihre bestimmte Normalstelle gebracht. Die Skalenmessung des am Wagearm befindlichen Zeigers wurde dann auf den Nullpunkt eingestellt. Behufs Eliminierung der remanenten Magnetisierung wurde zuerst der Elektromagnet mit einem gegensinnigen Strome von  $-3$  Amp., und darauf im gewöhnlichen Sinne mit  $3$  Amp. erregt und die Beobachtung ausgeführt. Um die Kapsel an die Normalstelle zurückzubringen wurde der Torsionskopf so weit gedreht bis der Zeiger wieder auf dem Nullpunkt stand. Dieselbe Prozedur wurde dann mit Strömen von  $4, 5, 6, 7, 9, 12, 17, 25$  Amp. wiederholt. Genau dasselbe Verfahren wurde

darauf mit dem zu untersuchenden Element in der Kapsel durchgeführt. Die Suszeptibilität des Elementes konnte aus diesen beiden Beobachtungsreihen ermittelt werden. Für die meisten Elemente wurden die Versuche mit den scharfen Polspitzen gemacht. Diese Anordnung war für die Elemente Mn, Pd, Ca (Merck), Ba (Merck), V, Nd, Pr, Ce und U (Merck) zu empfindlich. Bei anderen Elementen, die starke paramagnetische Eigenschaften zeigen, war der Punkt P für die Felder 9, 4 und 11,9 Kilogauss bereits labil.

Die sämtlichen Resultate für Zimmertemperatur sind in der Haupttab. 2, p. 664—667 und Tab. 3, p. 668—670 angegeben, welche nach steigendem Atomgewicht geordnet sind, und zwar nach dem Mendelejew-Braunerschen Reihenschema. In der vierten Spalte der Haupttab. 2 ist der physikalische Zustand, in der fünften die Bezugsquelle angegeben; in der sechsten der Eisengehalt  $g$  in Promille. Die siebente Spalte enthält den metallographischen Zustand vorhandenen Eisens, soweit bekannt. Meine Messungen sind in den achten und neunten Spalten zusammengestellt; für 32 Präparate ist die Suszeptibilität vom Felde unabhängig; für 27, wo der entsprechende maximale Feldwert in [ ] beigefügt ist, war dies scheinbar nicht der Fall. Infolge des größeren Feldbereiches tritt eine Abweichung eher hervor als bei den Hondaschen Zahlen, wo das Feld meistens nicht über 13 Kilogauss betrug. In keinem Falle konnte eine Spur von Hysterese konstatiert werden. Für die einzelnen Elemente wird die Beziehung zwischen dem Felde und der Suszeptibilität durch die Kurven in Fig. 2 (A, B, C) veranschaulicht. Die Änderung ist algebraisch stets eine Abnahme mit wachsendem Felde und hat ausnahmslos einen hyperbolischen Verlauf. Die ferromagnetische Verunreinigung ist bei Feldern oberhalb 7 Kilogauss merklich gesättigt, falls sie in Gebilden — Klümpchen oder Körnchen — ohne überwiegende Vorzugsrichtungen auftritt; bei lamellaren oder faserigen unter Umständen sogar eher. Nimmt man an, daß diese konstante positive „Ferromagnetisierung“  $\sigma$  pro Masseneinheit des Hauptelements sich seiner eigenen additiv superponiert, so wird offenbar

$$\chi = \chi_{\infty} + \frac{\sigma}{\mathfrak{H}} = \text{funct. } (\mathfrak{H}),$$

eine Gleichung, die eine Hyperbel darstellt. Für die Honda-sche Arbeit hatte ich seinerzeit den Wert von  $\chi_{\infty}$  in 16 verschiedenen Fällen berechnet.  $\chi_{\infty}$  gibt den für unendliche

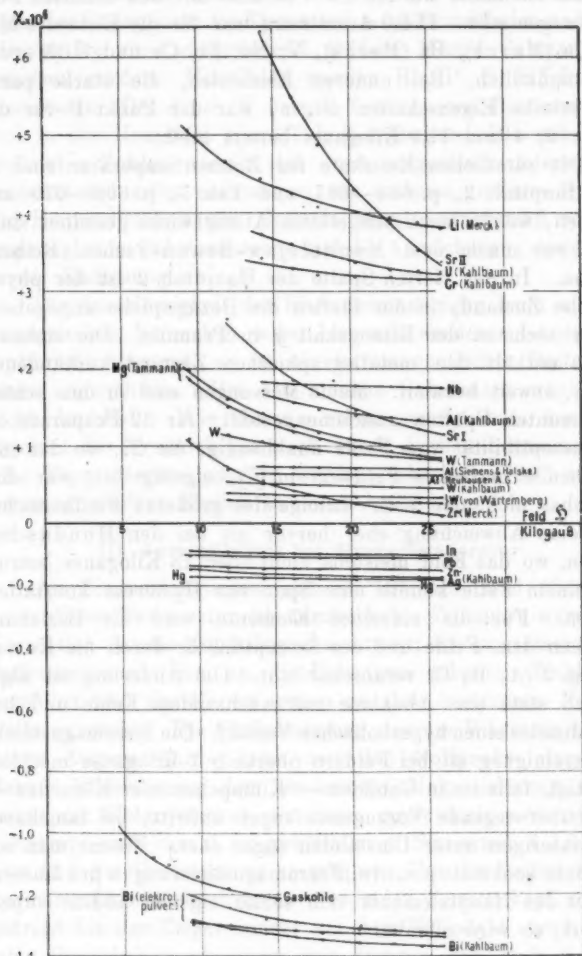


Fig. 2 A.

Feldwerte positiven oder negativen Grenzwert. Die Resultate sind in der neunten Spalte seiner Haupttabelle (l. c. p. 1044)

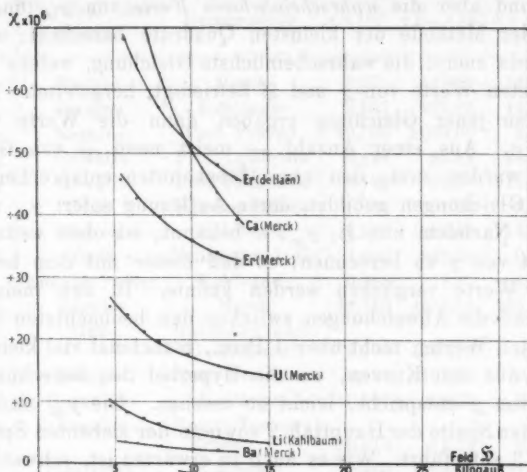


Fig. 2 B.

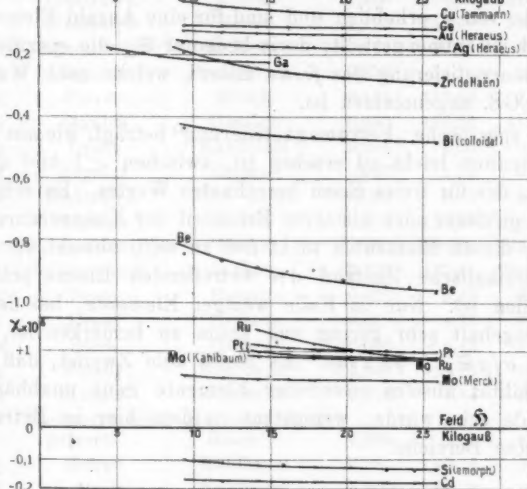


Fig. 2 C.

aufgeführt. Das einfachste Rechenverfahren wurde dabei verwandt, indem zwei Kurvenpunkte betrachtet wurden (§ ober-

halb 7 Kilogauss) und durch einfache Substituierung der durchschnittliche Wert von  $\chi_\infty$  abgeleitet wurde. In der vorliegenden Arbeit sind aber die *wahrscheinlichsten Werte* von  $\chi_\infty$  und  $\sigma$  mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; und zwar wurde zuerst die wahrscheinlichste Gleichung, welche die beobachteten Werte von  $\chi$  und  $\mathfrak{S}$  befriedigt, hergeleitet. Die Konstanten jener Gleichung ergaben dann die Werte von  $\chi_\infty$  und  $\sigma$ . Aus einer Anzahl — meist neun — von Gleichungen wurden zwei, den zwei Unbekannten entsprechende, normale Gleichungen gebildet, deren Auflösung sofort  $\chi_\infty$  und  $\sigma$  ergab. Nachdem nun  $\mathfrak{S}$ ,  $\chi_\infty$ ,  $\sigma$  bekannt, ist ohne weiteres der Wert von  $\chi$  zu berechnen, so daß dieser mit dem beobachteten Werte verglichen werden konnte. In den meisten Fällen sind die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten nicht über 1 Proz., manchmal viel kleiner. Dies ist aus den Kurven, wo die Hyperbel den berechneten Werten von  $\chi$  entspricht, leicht zu ersehen. Die  $\chi_\infty$  sind in der neunten Spalte der Haupttab. 2 sowie in der siebenten Spalte der Tab. 3 aufgeführt. Wie es auch zu erwarten ist, schwanken die Werte von  $\sigma$  erheblich und sind für eine Anzahl Elemente in Tab. 4 zusammengestellt; darin bedeutet  $\mathfrak{S}_\infty$  die spezifische Maximalmagnetisierung des *freien* Eisens, welche nach Weiss zu 217 CGS. angenommen ist.

Die spezifische „Ferromagnetisierung“ beträgt, wie aus den letzten Spalten leicht zu ersehen ist, zwischen  $<1$  und nahe 100 Proz. des für freies Eisen berechneten Wertes. Es scheint also ein größerer oder kleinerer Bruchteil der Eisenverunreinigung bei diesen Elementen nicht frei zu sein, obwohl der genaue physikalische Zustand des betreffenden Eisens schwer festzustellen ist. Nur im Falle weniger Elemente, bei denen der Eisengehalt sehr gering und kaum zu bemerken ist, ist übrigens  $\sigma/g\mathfrak{S}_\infty > 50$  Proz. Es bleibt kein Zweifel, daß die Suszeptibilität absolut eisenfreier Elemente ganz unabhängig vom Felde sein würde, wenigstens in dem hier in Betracht kommenden Bereiche.

*Diskussion der Einzelwerte.* In den Spalten 10, 11, 12 und 13 der Haupttab. 2 sind die Ergebnisse anderer Forscher aufgeführt, durch Initialen gekennzeichnet. Die Hondaschen



Tabelle 4.

Element	Physikalischer Zustand	Bezugsquelle	$g \times 10^3$	$g \mathcal{E}_\infty \times 10^3$	$\sigma \times 10^3$	$\frac{\sigma}{g \mathcal{E}_\infty}$
Li	Stangen	Merck	0,575	124,78	18,34	0,15
Li	Stangen	Kahlbaum	2,857	623,88	48,50	0,07
Be	Regulus	Prof. Freund	40,000	8680,00	2,00	< 0,01
Mg	Gewalzt	Prof. Tammann	0,428	92,88	15,45	0,16
Mg	Gewalzt	Prof. Tammann	0,180	39,06	14,84	0,38
Al	Draht	Siemens-Halske	1,760	381,92	1,16	< 0,01
Al	Barren	Kahlbaum	6,570	1381,69	11,71	0,01
Al	Guß	Neuhausen A.-G.	1,500	325,50	0,90	< 0,01
Si	Amorph. Pulver	Kahlbaum	0,085	18,45	0,49	0,03
Ca	Regulus	Merck	18,750	4068,75	465,98	0,11
Cr	Guß	Kahlbaum (nach Goldschmidt)	5,300	1150,10	6,95	< 0,01
Cu	Stangen	Prof. Tammann	0,468	101,56	0,63	< 0,01
Zn	Granuliert	Kahlbaum	< 0,001	< 0,22	0,19	> 0,88
Ge	Regulus	Eug. Tornows Erben	< 0,010	< 2,17	0,12	> 0,06
Sr	Elektrolyt.	Merck	5,320	1154,44	31,87	0,03
Sr	Elektrolyt.	Merck	1,123	243,69	92,74	0,38
Zr	Kristallisiert	de Haën	0,370	80,29	1,49	0,02
Nb	Regulus	Prof. Freund	ca. 0,250	54,25	2,54	0,05
Mo	Pulver	Merck	0,524	113,69	1,10	0,01
Ru	Regulus	Heraeus	0,600	130,20	11,82	0,09
Ag	Draht	Kahlbaum	0,006	1,30	0,44	0,33
Ag	Regulus	Heraeus	0,007	1,52	0,42	0,28
Sn	Elektrolyt.	Prof. Thiel	0,002	0,43	0,22	0,51
Ba	Regulus	Merck	0,588	127,60	14,40	0,11
Er	Pulver (metall.)	Merck	2,000	434,00	133,71	0,31
Er	Pulver (metall.)	de Haën	2,177	472,41	228,59	0,48
Pt	Draht	Heraeus	0,025	5,43	2,58	0,48
Pt	Draht	Heraeus	0,022	4,77	2,35	0,49
Au	Blech	Heraeus	< 0,002	< 0,43	0,29	> 0,67
Hg	Flüssig	„Kahlbaum“	< 0,001	< 0,22	0,12	> 0,55
Pb	Stangen	Kahlbaum	0,020	4,34	0,16	0,04
Bi	Elektrolyt. (gepulvert)	Hartmann & Braun	0,040	8,68	0,71	0,09
Bi	Barren	Kahlbaum	0,280	60,76	1,25	0,02
Bi	Kolloidal	Kahlbaum	0,100	21,70	0,77	0,04
U	Regulus	Kahlbaum (nach Moissan)	7,580	1644,86	16,01	0,01
U	Regulus	Merck	33,000	7161,00	87,36	0,01

Zahlen waren entweder konstant bzw. entsprechen sie einem unendlichen Feldwerte. Die St. Meyersche Feldstärke war 10 Kilogauss; wie schon bemerkt, konnten nur seine Bestimmungen an festen Stückchen berücksichtigt werden. Koenigsberger ging bis 3,3 Kilogauss; dabei war die Suszeptibilität vom Felde unabhängig, mit Ausnahme des Magnesiums. Sämtliche Zahlen sind gegen Vakuum und auf die Masseneinheit umgerechnet. Spalte 14 enthält denjenigen Wert der spezifischen Suszeptibilität, welcher nach einer Diskussion sämtlicher Werte für den richtigsten gehalten worden ist; eine gewisse Willkür läßt sich dabei kaum vermeiden; in der Regel ist bei paramagnetischen Elementen der geringste, bei diamagnetischen der numerisch größte Wert hier eingesetzt, ausgenommen die Fälle, in denen die meisten Forscher übereinstimmen. In den Spalten 15 und 16 sind die Dichten und Schmelzpunkte der Elemente enthalten, wie sie aus der neuesten Literatur zu entnehmen sind.

In Tab. 3 sind andere Probestücke derselben Elemente gegeben. Es läßt sich hier ersehen, wie Elemente verschiedener Bezugsquellen abweichen: dies kann nicht immer durch verschiedenen Eisengehalt erklärt werden. Meine Ergebnisse sind in den sechsten und siebenten Spalten zusammengestellt: für 39 Präparate ist die Suszeptibilität vom Felde unabhängig, was für die anderen nicht der Fall war. Die achte Spalte enthält die Hondaschen Zahlen, die sich auf Probestücke derselben Bezugsquellen beziehen. Es folgen nun einige Erläuterungen zu den einzelnen Elementen, wobei die spezifische Suszeptibilität stets in Millionsteln ausgedrückt sei.

*Zweite Reihe.* Zwei Kahlbaumsche Lithiumprobestücke ergaben voneinander abweichende Resultate. Beim ersten war  $\chi = +0,50$  und konstant; die Suszeptibilität des zweiten lag in dem benutzten Feldbereich zwischen  $+10,06$  und  $+3,36$ . Der Grenzwert  $\chi_{\infty}$  betrug jedoch nur  $+0,25$ . Dagegen gab das Lithium von Merck, welches einen geringeren Eisengehalt hatte, den Wert  $+3,11[\infty]$ .

Beryllium, welches von allen das meiste (4 Proz.) Eisen enthält, war trotzdem diamagnetisch; es ist klar, daß das beigemischte Metall gebunden sein muß, weil die Abnahme der Suszeptibilität mit dem Felde nur sehr gering ist.

Zwei Proben des metallglänzenden schwarzen blätterigen kristallisierten Bors ergaben übereinstimmende Resultate, welche algebraisch größer sind als der Hondasche Wert.

Es ist bemerkenswert, daß die drei allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs, d. h. Diamant, Graphit und amorphe Kohle, große Abweichungen ihrer Magnetisierbarkeit zeigen. Mehrere Proben des amorphen Kohlenstoffs wurden untersucht. Den höchsten diamagnetischen Wert ( $-0,71$ ) ergab das von Hrn. Dr. Flügel im hiesigen Laboratorium aus Zucker hergestellte Präparat.<sup>1)</sup> Dieselbe Substanz von Kahlbaum erwies sich paramagnetisch in einem Felde von 9 Kilogauss; in stärkeren Feldern wurde sie diamagnetisch. Die Suszeptibilität des Merckschen „Carbo animalis“ nimmt mit dem Felde rasch ab. Es ergab, nach meinen Messungen, bei einem Felde von 9 Kilogauss den Wert  $+1,66$  und bei 26 Kilogauss  $+0,54$ . Zwei Gaskohlestückchen aus gewöhnlicher Retortengaskohle herausgenommen, zeigten sich diamagnetisch; das härtere, welches glanzlos aussah, war konstant, und zwar  $\chi = -1,29$ ; ein anderes Resultat ergab eine glänzende, weichere Probe; der berechnete Wert  $-1,31[\infty]$  stimmt mit dem obigen gut überein. Die Suszeptibilität ergibt für gewöhnliche Bogenkohle einen numerisch noch größeren konstanten diamagnetischen Wert ( $-1,82$ ), welcher etwas kleiner als der Hondasche ist.

Die Eigenschaften des Ceylon-Graphits sind namentlich bemerkenswert. Diese Substanz zeigte eine erhebliche gerichtete bzw. geschichtete Wirkung. Verschiedene Proben liefern recht abweichende Ergebnisse. Mit der einen wurde ein maximaler, diamagnetischer Wert von  $-15$  erreicht, und zwar unabhängig vom Felde. Im vorliegenden Falle war die Spaltfläche vertikal und parallel der äquatorialen Ebene des Elektromagnets. Durch Untersuchung vieler Proben wurde diese als günstigste Stellung herausgefunden; die beiden rechtwinkeligen Richtungen ergaben gleiche minimale Werte von  $\chi$ , welche im Falle der erwähnten Probe  $-3$  betrugen. Die Suszeptibilität desselben Stückes in gepulvertem Zustand war

1) M. Pascal, Compt. rend. 149. p. 342. 1909, fand für Kohlenstoff, aus Zucker hergestellt, den Wert  $-0,57$ .

—5 und konstant, was zwischen den äußersten Werten liegt. Es ist jedoch fast unmöglich, die kleinen Partikelchen so zu legen, daß man kein resultierendes Drehungsmoment erhält. In einigen Fällen konnte die Drehung der Probe innerhalb der Kapsel leicht bemerkt werden, und manchmal wurde sie hinausgeworfen. Der  $\chi$ -Wert ist also quantitativ nicht einwandfrei, wie ja die Methode zu derartigen Messungen ohne Weiteres nicht geeignet erscheint. Ceylon-Graphit mit KOH geschmolzen, mit HCl und Königswasser gekocht, im Chlorstrom 15 Stunden geglüht, mit HCl ausgekocht und endgültig geglüht, sodann in ein mit 25 Amp. erregtes Feld gebracht, damit die kristallinen Partikelchen ihre Gleichgewichtstellung aufnehmen sollten, ergab einen konstanten Wert von —4,0. Die Suszeptibilität des Diamanten stimmt mit derjenigen von Honda gut überein.

Der Wert von  $\chi$  für gasförmigen Sauerstoff bei 18° ist von der Ordnung +100 und übertrifft somit sämtliche andere. Im Hinblick auf viele ältere und neuere Bestimmungen<sup>1)</sup> dieser Substanz konnte ihre Untersuchung füglich unterbleiben.

*Dritte Reihe.* Ich fand einen paramagnetischen Wert für Natrium, der ebenfalls dem Hondaschen Ergebnis ziemlich gleich ist.

Zwei Proben Magnesium wurden untersucht, die in verschiedenen Feldern nicht unbedeutend variierten und endgültig verschiedene  $\chi_{\infty}$  ergaben. Bei einer Probe erwies sich der Eisengehalt doppelt so groß als bei der anderen, und die den niedrigeren Gehalt aufweisende zeigte den niedrigeren Grenzwert der Suszeptibilität. Beide Werte sind viel kleiner als derjenige Hondas.

Der Eisengehalt der Aluminiumpräparate war ziemlich groß. Ihre Suszeptibilität hängt ein wenig vom Felde ab, entgegen dem Hondaschen Befunde. Aluminiumguß ergab das niedrigste Resultat und es stellte sich noch heraus, daß in diesem das Eisen sehr „inhomogen“ verteilt war.

Die beiden Siliziummodifikationen zeigten sich diamagnetisch.

---

1) Vgl. H. du Bois, Rapp. Congr. Phys. 2. p. 489. Paris 1900.

Die Suszeptibilität des Phosphors hängt nicht vom Felde ab, stimmt mit früheren Arbeiten überein und glich fast dem Hondaschen.

Dies gilt auch für Schwefel. Die Abweichung der Werte für kristallisierten und gefällten Schwefel ist sehr gering; in dieser Hinsicht stimmen meine Ergebnisse mit denjenigen Curies überein. Die Suszeptibilität kolloidalen Schwefels war konstant und ergab nur einen etwas höheren Wert.

*Vierte Reihe.* Es ergibt sich für Kalium, im Gegensatz zur Hondaschen, eine konstante Suszeptibilität. Die Suszeptibilität der untersuchten Proben war verschieden, und zwar größer als früher. Die Resultate des von verschiedenen Bezugsquellen stammenden Calciums weichen voneinander sehr ab, sogar die derselben Flasche entnommenen Proben. Das Mercksche Präparat erwies sich als sehr eisenhaltig und nahm  $\chi$  mit dem Felde rasch ab.

Die beiden Titanpräparate zeigten konstante Suszeptibilität; es folgt daraus, daß das Eisen fest gebunden sein muß.

Es ist bemerkenswert, daß im Falle des Vanadiums die Probe, welche den geringeren Eisengehalt hat, paramagnetischer ist als die andere. Honda fand das Kahlbaumsche Chrom konstant, was bei mir nicht der Fall war; wohl traf dies für das Mercksche Chrom zu. Die Suszeptibilität des Mangangusses war vom Felde unabhängig. Die Resultate verschiedener Forscher zeigen, daß sich Proben dieses Elementes sehr verschieden verhalten.

Diese Reihe ist durchweg paramagnetisch, und zwar nimmt die Suszeptibilität mit dem Atomgewicht zu.

*Fünfte Reihe.* Kupfer und Zink zeigen genügende Übereinstimmung. Die Galliumproben ergaben verschiedene Resultate, und zwar zeigt die eine mit zunehmender Feldstärke eine Variation; eine Analyse des sehr kostbaren Materiales war ausgeschlossen. Germanium, enthaltend weniger als 0,01 Promille Eisen, veränderte sich ein wenig mit dem Felde. Das mehrfach umsublimierte Arsen ergab  $\chi_{\infty}$  in Übereinstimmung mit dem Hondaschen Werte. Während er Selen vom Felde abhängig fand, erwies sich mein Resultat konstant. Beide angenommenen Werte sind jedoch in guter Überein-

stimmung mit dem Curieschen. Dies ist weniger der Fall mit Brom.

Diese Reihe ist durchweg diamagnetisch.

*Sechste Reihe.* Rubidium ergibt einen geringen paramagnetisch konstanten Wert. Die zwei verschiedenen eisenhaltigen Strontiumproben zeigten beträchtliche Änderungen mit dem Felde, und es ergaben sich diamagnetische Werte für  $\chi_{\infty}$ . Die Suszeptibilität des Yttriums erschien allzu hoch im Vergleich mit den anderen Gliedern der Reihe. Da dies der Anwesenheit hoch paramagnetischer Yttererdmatalle der neunten Reihe zu verdanken sein dürfte, ist der Wert nicht angeführt. Mein Resultat für das Mercksche Zirkon, obwohl vom Felde abhängig, stimmt mit dem von Honda für die von de Haën stammende Probe ziemlich genau überein. Poggendorff fand sein Niob diamagnetisch. Das Verhalten des Elementes erscheint doch noch fraglich, obwohl Honda und ich für Proben ganz verschiedener Herkunft positive Werte der gleichen Größenordnung fanden. Verschiedene Resultate wurden mit den vier Molybdänpräparaten gewonnen, die sich viel größer als die von Honda erwiesen. Die Suszeptibilität des Ruthens nimmt mit dem Felde ziemlich rasch ab. Für Rhodium liegt mein Ergebnis zwischen denjenigen Hondas und Finkes. Das Heraeus'sche Palladium stimmt mit den Resultaten früherer Forscher gut überein. Das Kahlbaumsche Präparat ist scheinbar sehr eisenhaltig; der Vergleich mit dem Honda'schen Wert zeigt, daß das Eisen sehr ungleichmäßig verteilt sein muß.

*Siebente Reihe.* Hier sind alle Elemente — mit Ausnahme des Zinns in einer Modifikation — diamagnetisch. Mehrere Präparate des Silbers wurden untersucht; die Suszeptibilität desjenigen von Heraeus ist fast identisch mit dem Wert Hondas. Die verschiedenen Werte für das in Tab. 3 enthaltene Münzsilber sind offenbar auf die Inhomogenität der Eisenverteilung zurückzuführen. Mein Wert für Cadmium, obwohl die Suszeptibilität etwas vom Felde abhängt, zeigte sich geringer als derjenige der früheren Forscher. Beim Indium erschien die Suszeptibilität durchweg diamagnetisch. Dagegen fand Honda für seine Probe  $\chi$  in schwächeren Feldern zunächst positiv, nachher negativ, offenbar eine Folge

des Eisengehaltes. Die berechneten  $\chi_{\infty}$  sind jedoch in beiden Fällen fast identisch. Das bemerkenswerte Verhalten des Zinns und Grauzinns soll später noch den Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung bilden. Sämtliche untersuchte Proben des Antimons zeigten eine kristallmagnetische Wirkung. Das eindeutigste Präparat in dieser Beziehung war das Mercksche, in welchem auch der Eisengehalt sehr gering war. Je nachdem die basische Spaltfläche äquatorial oder axial (vertikal) stand, war der scheinbare  $\chi$ -Wert fast 50 Proz. größer bzw. kleiner; wie schon bemerkt, ist die benutzte Methode zur Messung der Hauptsuszeptibilitäten bei Kristallen wenig geeignet. Dagegen dürfte das gepulverte Material dem wahren Mittelwert  $\bar{\chi} = -0,815$  entsprechen. Für Tellur und Jod ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit früheren Forschern. Der Eisengehalt war in beiden Elementen nicht nachweisbar. Das Ergebnis mit dem Tellur von Prof. Rosenheim war weniger gut.

*Achte Reihe.* Es standen mir sechs Vertreter zur Verfügung. Es ist zu bemerken, daß Cäsium der einzige diamagnetische Vertreter der Alkalimetalle ist. Barium, welches noch 15 Proz. Quecksilber enthielt, war sehr „inhomogen“. Die paramagnetische Suszeptibilität des Lanthans ändert sich mit dem Felde nur wenig; trotzdem dürfte sie wenigstens teilweise auf Beimischungen der übrigen Ceriterdmetalle zurückzuführen sein, weswegen sie in der Haupttabelle nicht angeführt ist. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Cerpräparaten ist ziemlich gut; beide ergaben ein konstantes  $\chi$ . Das gleiche gilt für Praseodym und Neodym.

*Neunte Reihe.* Die Suszeptibilität der beiden sehr eisenhaltigen Erbiumpräparate hängt von dem Felde ziemlich stark ab. Die berechneten  $\chi_{\infty}$  zeigen keine sehr befriedigende Übereinstimmung. St. Meyer hat auch vier Vertreter dieser und der achten Reihe untersucht; seine Messungen ergaben viel höhere Zahlen als die meinigen; sie beziehen sich auf Pulver.<sup>1)</sup>

1) Vgl. die betr. Fußnote zur Haupttab. 2. Die vier Ceritmetalle La, Ce, Pr, Nd dürften übrigens viel reiner sein als das vermutlich undefinierbare Gemisch „Erbimpulver“. Die Einteilung in die 8. und 9. Reihe ist diejenige R. Brauners, Zeitschr. f. Elektrochem. 14. p. 525. 1908, gegen die indessen R. J. Meyer, ebenda 17. p. 636. 1911, neuerdings Widerspruch erhebt.



*Zehnte Reihe.* Diese ist vollständig vertreten und durchweg paramagnetisch. Für die beiden untersuchten Tantalproben ist die Suszeptibilität kleiner als diejenige Hondas. Mehrere Wolframproben wurden untersucht; der in der Haupttabelle angenommene Wert ist kleiner als derjenige früherer Forscher. Die Suszeptibilität der geschmolzenen Präparate ist fast identisch mit dem Hondaschen Wert; dagegen ist in meinem Falle die Übereinstimmung mit dem gepulverten Metalle nicht befriedigend. Zwei Osmiumproben ergaben untereinander sehr befriedigende Resultate. Von dem Heraeusschen Platin wurden zwei Proben untersucht, und zwar hängt die Suszeptibilität in beiden Fällen von dem Felde ab. Das berechnete  $\chi_{\infty}$  ist kleiner als das von anderen Forschern gefundene.

*Elfte Reihe.* Es wurden sämtliche Elemente untersucht, und es weisen alle eine diamagnetische Suszeptibilität auf. Das berechnete  $\chi_{\infty}$  für das Heraeussche Gold stimmt mit dem von Honda allgemein angenommenen Wert gut überein, aber nicht mit seinem speziellen Resultat für Gold aus derselben Bezugsquelle. Das kolloidale Muster weist sowohl eine konstante als auch eine stärkere diamagnetische Suszeptibilität auf. Obwohl das Quecksilber von dem Felde ziemlich stark abhängt, ist die Übereinstimmung genügend; das kolloidale Element zeigt eine etwas höhere diamagnetische Suszeptibilität. Beim Wismut machten sich wie beim Antimon kristallmagnetische Einflüsse geltend; die Orientierung der Proben war aber weder einheitlich noch deutlich erkennbar. Die Probe in der Haupttabelle ergab als einzige einen Wert des Quotienten  $\sigma/g \mathfrak{S}_{\infty} > 1$  (vgl. Tab. 4); ob dieses eigentümliche Verhalten etwa auf einem Nickelgehalt beruht, konnte leider nicht mehr festgestellt werden. Es ist zu bemerken, obwohl der Eisengehalt gleich war, daß die eine kolloidale Probe eine konstante, die andere eine veränderliche Suszeptibilität zeigte.

*Zwölfte Reihe.* Das Thorium Dr. von Boltons enthielt etwa 15 Proz. Thoriumoxyde. Obgleich diese weniger magnetisierbar als das Thorium selbst sein dürften, können sie doch die beobachteten Abweichungen in den  $\chi$ -Werten nicht allein erklären; aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen diese aus der „Inhomogenität“ der Eisenverunreinigung. Die drei Uran-



präparate wurden alle sehr eisenhaltig befunden. Der geringste Wert für  $\chi_{\infty}$  wurde vorläufig angenommen.

*Stellung im periodischen System.* Nach dem vorigen bleibt eine Unsicherheit bezüglich vieler fester Elemente, wie sie am meisten wohl beim Mangan hervortritt; über die Gründe lassen sich nur Mutmaßungen anstellen; „zuverlässigere“ Elemente sind P, S, Cu, Zn, Pd, Te, Hg, Pb. Der Verlauf der Kurve  $\chi = \text{funkt.}(a)$ , welche jetzt nur wenige Lücken enthält, ist in Fig. 3 dargestellt. Der Einfluß der Polymorphie ist ein sehr großer, und es bietet die Wahl derjenigen Modifikation einige Schwierigkeiten, für welche das  $\chi$  hier einzusetzen ist. In mehreren Fällen, z. B. Zinn und Grauzinn, welche auf steilen Stellen der Kurven liegen, stellt sich heraus, daß erhebliche Ordinatenschwankungen und sogar Zeichenwechsel den Charakter der Kurve kaum beeinflussen. Für B, C, Si wurde die Suszeptibilität der kristallinen Modifikation schließlich angenommen. Zwischen den Atomgewichten 90 und 100 ist eine punktierte Kurvenstrecke eingeschaltet, welche den höheren paramagnetischen Werten für Niob und Molybdän entsprechen würde. Unter der  $(\chi, a)$ -Kurve sind die einzelnen „Reihen“ durch kurze Schraffierungen voneinander abgeteilt, und zwar nach Mendelejew-Brauner. Dabei sind die diamagnetischen Elemente Cu, Ag, Au den ungeraden Reihen 5, 7, 11 der I. Gruppe vorangesetzt, welche nach dem vorigen — mit Ausnahme des Zinns in tetragonaler Form — durchweg diamagnetisch sind; in seinen paramagnetischen Verbindungen ist das Kupfer dann vielleicht als Ausläufer der VIII. Gruppe zu betrachten.

Obwohl die Kurve viel Ähnlichkeit mit der Hondaschen zeigt, hat die Einfügung der zuletzt untersuchten Elemente die Kurve noch unregelmäßiger gestaltet; scheinbare Periodizitäten, welche früher aufgetreten waren, sind jetzt verschwunden. Im Vergleich zu der Hondaschen Kurve hat Beryllium noch eine negative Spitze bedingt. Die beiden Kurven sind in der Gegend des Magnesiums, Germaniums und Broms verschieden. Trotz der Unregelmäßigkeit treten aber bei genauerer Betrachtung doch einige Periodizitäten zutage. Die Kurve zerfällt nach wie vor in drei zusammenhängende Teilkurven, ge-

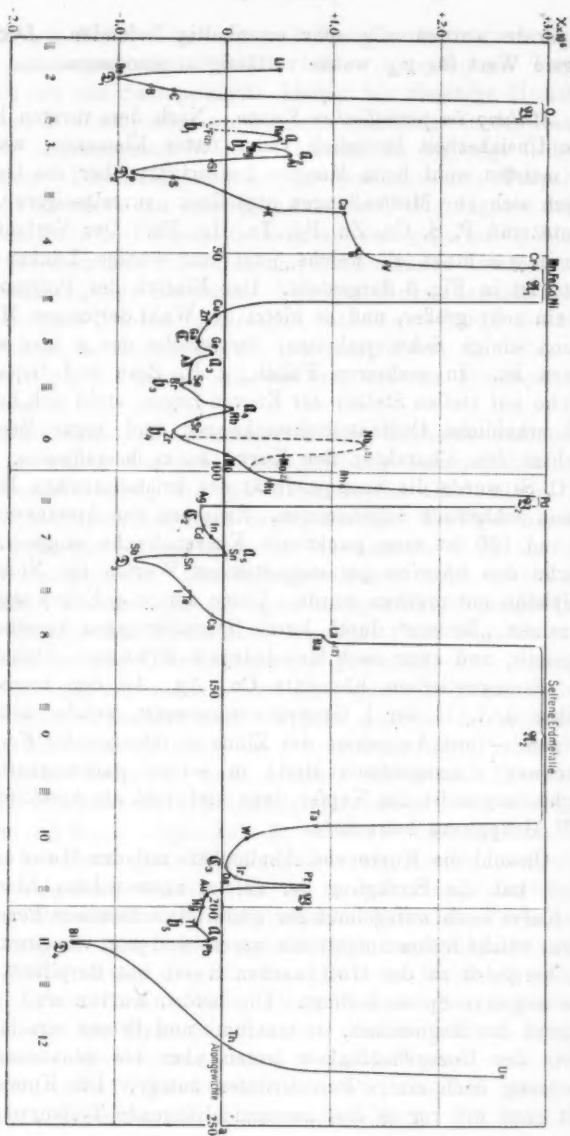


Fig. 8.

trennt durch zwei positive Hauptmaxima, welche die Elemente Mn, Fe, Co, Ni bzw. die Elemente der seltenen Erden enthalten. Die drei Teilkurven zeigen in rohen Zügen einen analogen Verlauf. Die Maxima und Minima in der ersten Teilkurve sind mehr aufeinander gedrängt als in der zweiten und dritten. Die zwei Hauptmaxima sind mit den deutschen Buchstaben  $\mathfrak{A}_1$  und  $\mathfrak{A}_2$  bezeichnet, die drei spitzen Maxima mit  $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{B}_3$ , und die flacheren Minima mit  $\mathfrak{C}_1, \mathfrak{C}_2, \mathfrak{C}_3$ , die Spitzen mit  $\mathfrak{D}_1, \mathfrak{D}_2, \mathfrak{D}_3, \mathfrak{D}_4$ ; ebenso die sekundären Maxima mit  $\alpha_1$  bis  $\alpha_6$ , die Minima mit  $\beta_1$  bis  $\beta_6$ . Jedoch sind diese verschiedenen Maxima und Minima über die analogen Teilkurven ungleichmäßig verteilt. Es gibt vielfache Beispiele, wo Elemente, die zu derselben Gruppe gehören und ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen, an entsprechenden Stellen der Kurve liegen. Die drei negativen Spitzen sind von den verwandten fünfwertigen diamagnetischen Elementen Pb, Sb, Bi der fünften Gruppe (3., 7., 11. Reihe) besetzt. Die paramagnetischen Platinmetalle der VIII. Gruppe (6. und 10. Reihe) Ru, Rh, Pd und Os, Ir, Pt haben entsprechende Lagen.

#### IV. Suszeptibilität bei niedrigen und höheren Temperaturen.

Die Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen wurden folgendermaßen ausgeführt. Zuerst wurde die leere Kapsel eingestellt, das Dewar-Gefäß emporgehoben und ein langsamer Strom trockenen Stickstoffs hindurchgeführt. Der Raum zwischen den Innenwänden des Dewargefäßes und dem Kupferrohr wurde dann mittels eines Papiertrichters mit flüssiger Luft gefüllt. Eine Mindesttemperatur von ca.  $-170^\circ$  wurde in dieser Weise erreicht. Die Temperatur der Kapsel war niemals ganz stationär; sie nimmt allmählich zu, und in 2 Stunden gelangte sie bis  $0^\circ$ . 30 bis 40 Temperaturen konnten in dieser Zwischenzeit leicht beobachtet werden. Eine zweite Reihe genau analoger Beobachtungen wurde dann mit dem zu untersuchenden Element in der Kapsel angestellt. Aus zwei solchen Beobachtungsreihen wurde die Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Abnehmende Temperaturbeobachtungen sind bei dieser Prozedur ausgeschlossen.

Bei höheren Temperaturen wurde die Kapsel, wie oben, in Stellung gebracht, der Ofen bis zur richtigen Höhe empor-

geschoben und ein langsamer Strom Kohlensäure hineingeführt. Ein schwacher elektrischer Strom wurde dann um den Ofen geleitet, und sobald die Temperatur stationär war, beobachtet. Dieselbe Manipulation wurde bei verschiedenen höheren Temperaturen durchgeführt. Aus zwei solchen Beobachtungsreihen, deren eine mit dem zu untersuchenden Element in der Kapsel angestellt war, wurde die Suszeptibilität, wie oben, berechnet. Für viele Elemente wurde bei zunehmender, wie auch bei abnehmender Temperatur beobachtet, ohne daß sich jemals Temperaturhysterese zeigte. Ich habe in Figg. 4A bis 4F die Kurven  $\chi = \text{funct.}(\theta)$  graphisch dargestellt; die Schmelzpunkte sind durch Pfeilchen gekennzeichnet. Figg. 4D, 4E enthalten die Elemente, die durch den ganzen Temperaturbereich untersucht wurden. Mit Ausnahme des Palladiums bezieht sich die Suszeptibilität der in Fig. 4D enthaltenen Elemente auf ein Feld von 10 Kilogauss. Die anderen Elemente wurden in einem Felde von 11,75 Kilogauss beobachtet; weil dieses sich von dem Hondaschen Feldwert unterschied, ist nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen seinen nach dem niedrigen Temperaturbereich gezogenen Kurven und den meinigen zu erwarten. Es folgen einige spezielle Erläuterungen; wo die Suszeptibilität unveränderlich bleibt, ist das Element meistens nicht erwähnt.

*Zweite Reihe* (Li, Be, B, C, O). Von  $-170^{\circ}$  an nimmt die Suszeptibilität des Berylliums numerisch zu; oberhalb  $+700^{\circ}$  bleibt sie konstant. Aus diesem Verlauf der Kurve kann man wohl schließen, daß er hier bis  $+700^{\circ}$  zum Teil auf Eisen zurückzuführen ist. Das kristallisierte Bor ergab ein konstantes  $\chi$ , anstatt der erwarteten numerischen Zunahme. Diamant, amorpher Kohlenstoff und Bogenkohle zeigten einen unveränderlichen diamagnetischen Wert. Mit zunehmender Temperatur nimmt dagegen die mittlere Suszeptibilität des gepulverten Ceylon-Graphits numerisch ab.

Gasförmiger Sauerstoff folgt bekanntlich in einem ausgedehnten Bereich dem Curieschen Gesetz. Nach den neueren Arbeiten von Kamerlingh Onnes und Perrier ist beim flüssigen und festen Element  $\chi$  umgekehrt proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur; und zwar ist die Konstante für die beiden Phasen eine verschiedene. Dies gilt nur

angenähert innerhalb eines gewissen Bereichs; bei noch niedrigeren Temperaturen scheint  $\chi$  fast unveränderlich zu werden, ja bei noch weiterer Abkühlung schließlich wieder abzunehmen.<sup>1)</sup>

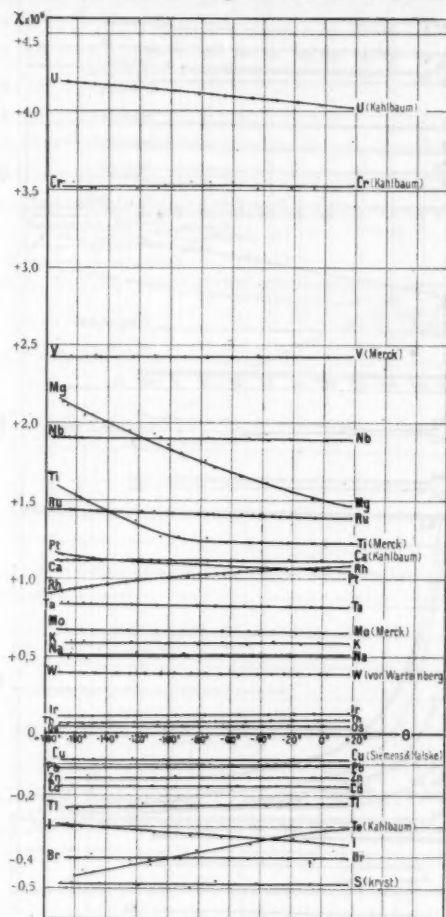


Fig. 4 A.

1) H. Kamerlingh Onnes u. A. Perrier, Versl. Akad. Wet. Amsterdam 18. p. 937. 1910; 20. p. 75 u. 803. 1911; Arch. de Genève (4) 29. p. 528. 1910.

**Dritte Reihe (Na, Mg, Al, Si, P, S). Die Suszeptibilität des Magnesiums nimmt von  $-170^{\circ}$  an ziemlich rasch ab;**

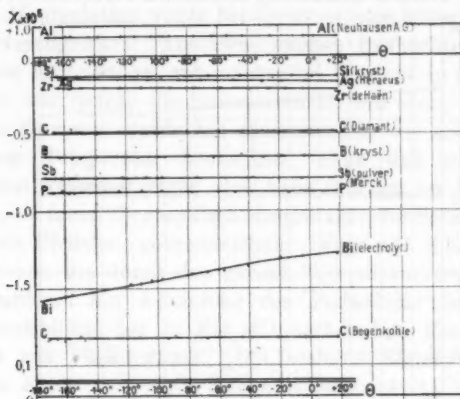


Fig. 4 B.

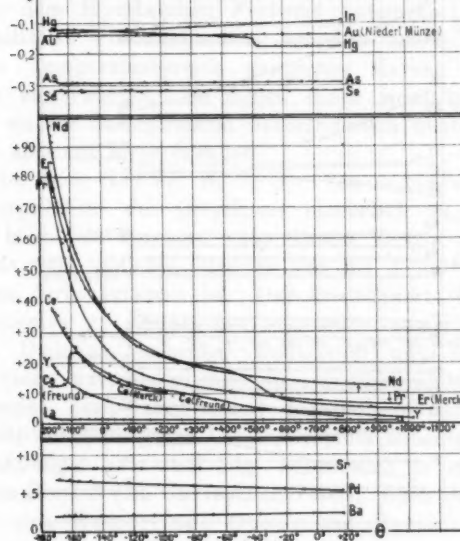


Fig. 4 C.

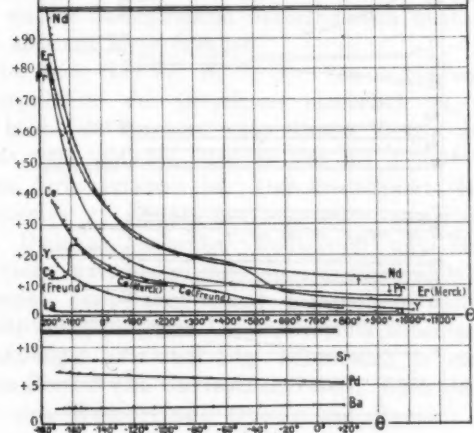


Fig. 4 D.

dieses Ergebnis ist, wie Honda schon gezeigt hat, auf Eisen zurückzuführen. Der Diamagnetismus des kristalli-

sierten Siliziums ist numerisch nur etwas größer bei  $-170^{\circ}$  als bei Zimmertemperatur. Die gesamten Elemente dieser

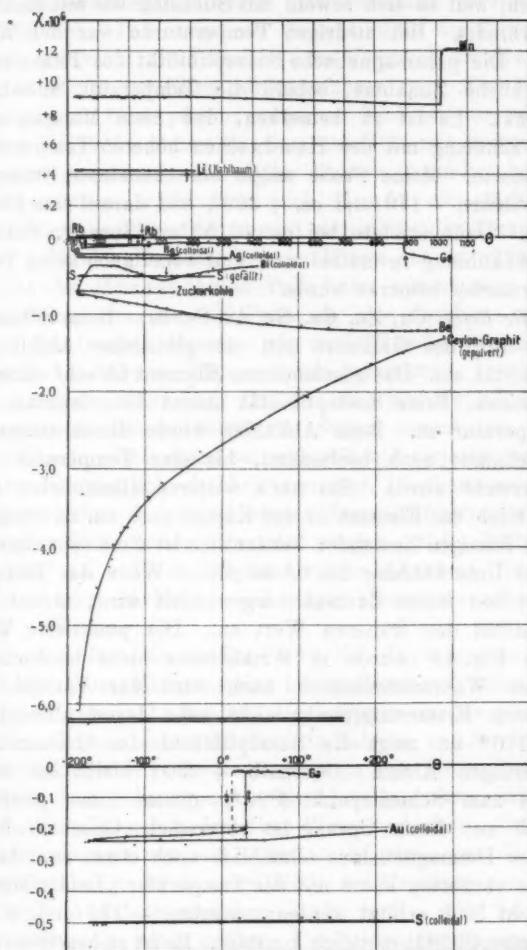


Fig. 4 E.

Fig. 4 F.

Reihe ergaben Resultate, die sich den Hondaschen Kurven anschließen.

*Vierte Reihe* (K, Ca, Ti, V, Cr, Mn). Es war unmöglich, die Eigenschaften des Calciums bei höheren Temperaturen zu beobachten, weil es sich sowohl mit Stickstoff wie mit Kohlensäure verbindet. Bei niedrigen Temperaturen war der Wert konstant. Die paramagnetische Suszeptibilität des Titans zeigt eine merkliche Zunahme, sobald die Temperatur unterhalb  $-80^{\circ}$  sinkt. Es ist zu bemerken, daß mein Mangan sich nicht im Einklang mit der Hondaschen höheren Temperaturkurve änderte. Meine Probe zeigte eine konstante Suszeptibilität zwischen  $-170$  und ca.  $+300^{\circ}$ , und darauf eine kleine Abnahme. Dann erfolgte bei ca.  $1015^{\circ}$  ein Sprung, welcher bei der Abkühlung reversibel war, und wobei auch keine Temperaturhysterese bemerkt wurde.

*Fünfte Reihe* (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br). Beim Schmelzpunkt ( $+30^{\circ}$ ) des Galliums tritt ein plötzlicher Abfall der Suszeptibilität ein. Das geschmolzene Element ist sehr schwach diamagnetisch. Seine Suszeptibilität nimmt dann langsam mit der Temperatur zu. Beim Abkühlen wurde dieser schwache Diamagnetismus noch beobachtet, bis eine Temperatur von  $+16^{\circ}$  erreicht wurde. Bei noch weiterer allmählicher Abkühlung blieb das Element in der Kapsel noch ca. 24 Stunden in diesem flüssigen Zustande; bekanntlich ist diese sehr charakteristische Unterkühlung bis  $0^{\circ}$  möglich. Wenn das Element wieder in den festen Zustand umgewandelt wird, nimmt die Suszeptibilität den früheren Wert an. Die punktierte Teilkurve in Fig. 4F wurde in Wirklichkeit nicht beobachtet; aber aller Wahrscheinlichkeit nach wird der Verlauf der Kurve beim Erstarrungspunkt nicht sehr davon abweichen. Von  $-170^{\circ}$  an zeigt die Suszeptibilität des Germaniums einen geringen Abfall. Oberhalb  $+200^{\circ}$  bleibt sie konstant bis zum Schmelzpunkt ( $890^{\circ}$ ), nimmt dann plötzlich numerisch zu; dieser Sprung ist reversibel. Oberhalb  $900^{\circ}$  nimmt der Diamagnetismus allmählich noch etwas zu. Arsen und Selen variierten kaum mit der Temperatur. Leider konnte Brom nicht hoch erhitzt werden; zwischen  $-170$  und  $+18^{\circ}$  ist die Suszeptibilität merklich konstant. Es ist zu beachten, daß dieses Element beim Schmelzpunkt ( $-7^{\circ}$ ) keinerlei Sprung zeigt.

*Sechste Reihe* (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd). Von  $-170^{\circ}$  an nimmt der Wert von Yttrium rasch ab; oberhalb



+200° ist die Veränderung nicht mehr erheblich. Wie indessen schon im vorigen bemerkt, dürften diese Eigenschaften von Beimischungen höherer Yttererdmmetalle herrühren. Von -170 bis +18° nimmt die Suszeptibilität des Zirkons numerisch etwas zu; diese Zunahme im Vergleich der Hondaschen Kurve dürfte auf Eisen zurückzuführen sein. Der Einfluß der Temperatur beim paramagnetischen Niob ist nur sehr gering. Beim Molybdän nimmt die Suszeptibilität mit steigender Temperatur ganz wenig ab. Beim Ruthen ebenfalls; bei höheren Temperaturen ergibt sich nach Honda ein starker Abfall. Der Wert von Rhodium nimmt mit steigender Temperatur zu und paßt sich Hondas linearer Kurve gut an. Die Suszeptibilität des Heraeusschen Palladiums nimmt von -170 bis +18° nur um etwa 30 Proz. ab, also durchaus nicht nach dem Curieschen Gesetz, wie auch Honda für das reinste Metall bei höheren Temperaturen bemerkte.

*Siebente Reihe* (Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, J). Die diamagnetische Suszeptibilität des Silbers nimmt von -170 bis +18° numerisch etwas zu, während sich diejenige des Indiums numerisch ziemlich erheblich verringert. Die thermomagnetischen Eigenschaften der verschiedenen Zinnmodifikationen sollen an anderer Stelle näher diskutiert werden. Beim Tellur ist von -170° an aufwärts die numerische Abnahme der Suszeptibilität sehr erheblich. Jod zeigte eine numerische Zunahme des  $\chi$ -Wertes.

*Achte Reihe* (Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd). Die magnetischen Eigenschaften dieser Elemente sind bei niedrigen und höheren Temperaturen untersucht worden. Bei letzteren war Barium aus demselben Grunde auszuschließen wie Calcium und Strontium. Die Cäsiumkurve zeigt keine Abweichung von ihrem linearen Charakter beim Schmelzpunkt. Es ist zu bemerken, daß sämtliche Alkalimetalle sich in derselben Weise verhielten. Der Wert für Barium nimmt von -170 bis +18° etwas zu. Von -100° aufwärts zeigt die Suszeptibilität des Lanthans nur eine ganz geringe Abnahme zwischen -170 und -100° ist der Grad derselben ein wenig größer. Die beiden Cerpräparate wurden untersucht; es ist zu bemerken, daß in dem niedrigen Temperaturbereich der Verlauf der Kurven ganz verschieden ist. Beim Merckschen Präparate, welches nur bis +300° erhitzt

wurde, nimmt die Suszeptibilität bei steigenden Temperaturen durchweg ab. Bei der zweiten Muthmannschen Probe tritt plötzlich bei ca.  $-110^{\circ}$  eine erhebliche Zunahme ein, welche vielleicht auf eine Legierung des Cers mit einem anderen bisher nicht untersuchten Element zurückzuführen ist. Hierüber könnte nur eingehendere volumetrische und analytische Untersuchung entscheiden. Zwischen  $-170$  und  $-140^{\circ}$  ist der Wert hier konstant. Oberhalb  $-80^{\circ}$  ist die Suszeptibilität nur ein wenig größer als diejenige der Merckschen Probe und der Verlauf beider Kurven ist merklich gleich. Die Suszeptibilität von Praseodym und Neodym nimmt mit steigender Temperatur ab.

*Neunte Reihe (Er).* Eine Abnahme des  $\chi$  bei steigender Temperatur wurde auch bei diesem zweifellos unreinen Präparat beobachtet. Der Verlauf der Kurve zwischen  $+400^{\circ}$  und  $+600^{\circ}$ , welcher nicht reversibel war, ist vielleicht auf Oxydierbarkeit oder sonstige Änderung zurückzuführen, welche sich auch in einer Änderung der Farbe kundgab. Aus Tab. 5 ist zu ersehen, daß die vier letztgenannten Elemente die einzigen sind, für welche die Abnahme von  $\chi$  bei steigender Temperatur sich einigermaßen nach dem Curieschen Gesetz für paramagnetische Substanzen richtet.

*Zehnte Reihe (Ta, W, Os, Ir, Pt).* Die Suszeptibilität des Tantals nimmt mit zunehmender Temperatur etwas ab. Beim Iridium nimmt sie mit der Temperatur zu. Mein Resultat für Platin schließt sich der Verlängerung der Hondaschen Kurve für höhere Temperaturen qualitativ gut an.

Tabelle 5.

$\theta$	Absolut. Temp. ( $\theta + 273$ )	Ce (Merek)		Nd	
		$\chi \times 10^6$	$\chi \times (\theta + 273) 10^6$	$\chi \times 10^6$	$\chi \times (\theta + 273) 10^6$
$-150^{\circ}$	123	35,0	4305	84,5	10394
$-100$	173	26,2	4533	60,5	10467
0	273	12,0	4398	37,7	10292
$+200$	473	10,5	4966	21,6	10217
$+400$	673			16,9	11374
$+600$	873			14,1	12309
$+800$	1073			13,0	13949

Tabelle 5 (Fortsetzung).

$\theta$	Absolut. Temp. ( $\theta + 273$ )	Pr		Er (Merck)	
		$\chi \times 10^6$	$\chi \times (\theta + 273) 10^6$	$\chi \times 10^6$	$\chi \times (\theta + 273) 10^6$
-150°	123	68,8	8462	74,5	9164
-100	173	46,5	8045	55,3	9567
0	273	26,5	7235	36,6	9992
+200	473	14,2	6717	22,0	10406
+400	673	10,6	7134	17,5	11778
+600	873	8,3	7246		
+800	1073	7,0	7511		

*Elfte Reihe* (Au, Hg, Tl, Pb, Bi). Für Quecksilber ist der Wert von  $\chi$  zwischen  $-170^\circ$  und  $-150^\circ$  merklich konstant und zeigt nachher eine allmähliche numerische Zunahme. Beim Schmelzpunkt ( $-39^\circ$ ) wurde eine plötzliche Änderung beobachtet. Die Suszeptibilität des Thalliums nimmt von  $-170^\circ$  bis  $+18^\circ$  numerisch etwas ab. Der Wert für Blei nimmt mit steigender Temperatur numerisch sehr wenig ab.

Die Suszeptibilität des Wismuts beträgt bei  $-175^\circ$   $\chi = -1,58$ . Dieser Wert stimmt mit dem von Fleming und Dewar<sup>1)</sup> beobachteten ( $-1,61$  bei  $-182^\circ$ ) überein. Die numerische Abnahme bis  $+18^\circ$  schließt sich dann der ziemlich linearen Abnahmekurve Hondas bis zum Schmelzpunkt ( $268^\circ$ ) gut an. Dagegen scheint nach neueren Bestimmungen von Kamerlingh Onnes und Perrier a. a. O. in flüssigem Wasserstoff dieser lineare Verlauf sich nicht bis dorthin fortzusetzen, sondern die Suszeptibilität des Wismuts dann ziemlich unabhängig von der Temperatur zu werden.

Die Suszeptibilität des kolloidalen Quecksilbers blieb durchweg konstant. Zwischen  $-170^\circ$  und  $+50^\circ$  ist diejenige des kolloidalen Goldes auch konstant; darauf nimmt sie numerisch etwas ab. Der Charakter der kolloidalen Wismutkurve ist eigentümlich, wie aus der Kurve in Fig. 4E hervorgeht.

Die Ergebnisse im ganzen Temperaturbereich sind schließlich in Tab. 6 zusammengefaßt. Zwischen [ ] stehen einzelne

1) J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 63. p. 311. 1898.

Tabelle 6.

U	Z	A
Paramagnetisch.		
Li	Ti (-40 bis -1100°)	[O]
Na (-170 bis +97°)	V (+500 bis +1200°)	Al (-170 bis +657°)*
Al (+657 bis +1100°)*	Cr (+500 bis +1100°)	Mg*
K (-170 bis +150°)	Mo (-170 bis +1200°)*	Ti (-180 bis -40°)
Ca (-170 bis +18°)	Ru (+550 bis +1200°)*	Mn (+250 bis +1015°)
V (-170 bis +500°)	Rh	[Fe]
Cr (-170 bis +500°)	Ba (-170 bis +18°)	Co (+1150° bis ?)°
Mn (-170 bis +250°)	Ir	[Ni] (+350 bis +800°)
Rb	Th (-170 bis +400)	Nb (-170 bis +400°)
W*		Pd
Os		Seltene Erdmetalle (La*, Ce, Pr, Nd, Er*)
		Ta
		Pt*
		U*
Diamagnetisch.		
B, krist. (+400 bis +1200°)	Be*	C, amorph.
C, Diamant (-170 bis +200°)	B, krist. (+170 bis +400°)	C, Ceylon-Graphit
C, Zuckerkohle	Diamant (+200 bis +1200°)	Cu
Si, krist.	Ag*	Zn (+300 bis +700°)*
P	J (-170 bis +114°)	Ga (-170 bis +30°)*
S, krist.	Hg (-170 bis -39°)*	Ge (-170 bis +900°)
S, gefällt		Zr (+500 bis +1200°)*
Zn (-170 bis +300°)		Cd (+300 bis +700°)*
As*		In (-170 bis +150°)*
Se		Sb (+50 bis +631°)
Br (-170 bis +18°)		Te
Zr, krist. (-170 bis +500°)*		J (+114 bis +200°)
Cd, (-170 bis +300°)*		Tl
Sb (-170 bis +50°)		Pb (-170 bis +327°)*
Cs		Bi (-170 bis +268°)
Au		
Hg (-39 bis +350°)*		
Pb (+327 bis +600°)		

von anderen Forschern bereits untersuchte Elemente; es bedeutet *U* unverändert, *Z* bei zunehmender Temperatur numerisch zunehmende, *A* numerisch abnehmende Suszeptibilität.

Die Elemente mit veränderlicher Suszeptibilität sind durch ein \* gekennzeichnet, was bei der Interpretierung ihres Verhaltens wohl zu beachten ist.

Am wenigsten kommen in der zweiten Spalte diamagnetische Elemente vor, deren Suszeptibilität bei steigender Temperatur numerisch zunimmt; auch ist diese Zunahme in jedem der sechs Fälle nur gering. Nur acht diamagnetische Elemente bleiben im ganzen Temperaturbereich merklich unverändert, worunter die von Curie bereits untersuchten Metalloide Phosphor, Schwefel, Selen, sowie Zuckerkohle, Silicium, Arsen und die Metalle Cäsium und Gold. Irgendeine Art Unstetigkeit beim Schmelzen zeigen nur diamagnetische Elemente, und zwar Phosphor, Gallium, Germanium, sowie sämtliche der 7. und 11. Reihe angehörigen (flüssiges Indium ist allerdings noch nicht untersucht). Ein gewisser Zusammenhang mit der periodischen Kurve liegt wohl auch beim thermomagnetischen Verhalten vor, indessen scheint dieser sich doch kaum allgemeiner und einfacher Art zu erweisen.

Für die Beschaffung der zu dieser Arbeit erforderlichen Apparate und für die jederzeit gegebenen Anregungen sei es mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. H. du Bois meinen besten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 20. Dezember 1911.)

#### 4. Über die Struktur der $\gamma$ -Strahlen. II; von Edgar Meyer.

§ 1. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die  $\gamma$ -Strahlung des Radiums zeitliche Intensitätsschwankungen, die sogenannten Schweidlerschen Schwankungen aufweist. Es wurde l. c. diese Schwankung als Funktion des Öffnungswinkels des zur Beobachtung gelangenden  $\gamma$ -Strahlenbündels gemessen, und die gefundene Abhängigkeit hatte es wahrscheinlich gemacht, daß neben dieser zeitlichen Schwankung auch eine räumliche vorhanden sei. Die einfachste Erklärung hierfür schien mir die zu sein, daß bei einem Elementarprozeß der  $\gamma$ -Strahlaussendung die Energie nicht gleichmäßig in den Raumwinkel  $4\pi$  eingestrahlt wird (isotrope Struktur), sondern daß bevorzugte Richtungen maximaler Energiedichte bestehen (anisotrope Struktur). Unter der Voraussetzung nun, daß die Braggsche Theorie des Ionisationsprozesses der  $\gamma$ -Strahlen richtig ist, hat Hr. Campbell<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß man allein durch Schwankungsmessungen, wie ich sie angestellt habe, nichts über die Isotropie der Strahlung aussagen kann. Gegen diese Auffassung sprechen zwar meine Versuche, die die Unabhängigkeit der relativen Schwankung von dem Materiale<sup>3)</sup> der Ionisierungskammer ergeben hatten, doch werden neue Versuche über die Struktur der  $\gamma$ -Strahlen durch die Wichtigkeit des Problems gerechtfertigt.

1) E. Meyer, Berliner Ber. 32. p. 647. 1910; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 7. p. 279. 1910.

2) N. Campbell, Physik. Zeitschr. 11. p. 826. 1910. Hr. Campbell hat an dieser Stelle auch den Einwand erhoben, ich hätte l. c. eine falsche Korrektur angewandt. Die experimentelle Widerlegung hiervon vgl. E. Meyer, Physik. Zeitschr. 13. p. 73. 1912.

3) E. Meyer, Berliner Ber. 32. p. 661. 1910; Tab. Nr. 5.

Nach zwei Richtungen hin gelang es mir, in der vorliegenden Arbeit meine Versuche auszudehnen. Erstens untersuchte ich, ob die längs seiner Fortpflanzungsrichtung von einem  $\gamma$ -Strahlbündel in Luft erzeugte Ionisation irgendwie voneinander abhängig ist. Dieses bedeutet mit anderen Worten folgendes. Ist es möglich, daß ein und derselbe  $\gamma$ -Impuls in zwei verschiedenen, genügend voneinander unabhängigen Gasräumen, die hintereinander längs der Fortpflanzungsrichtung des Strahles aufgestellt sind, Ionisation hervorbringt, oder aber gibt der  $\gamma$ -Impuls bei einem Ionisationsvorgange (Auslösung eines sekundären  $\beta$ -Strahles) seine ganze Energie ab und wird dann unwirksam. Zweitens habe ich die früheren Versuche über die Abhängigkeit der  $\gamma$ -Strahlschwankung vom Öffnungswinkel des zur Beobachtung gelangenden Strahlenbündels wiederholt für den Fall, daß dieser Öffnungswinkel verhältnismäßig klein ist gegen den Raumwinkel  $4\pi$ . Ich habe, um das Resultat vorweg zu nehmen, gefunden, daß sowohl längs der Fortpflanzungsrichtung des Bündels als auch quer dazu (bei genügend kleinem Winkel) eine Abhängigkeit der Ionisation zu konstatieren ist. Dieses Ergebnis scheint mir neues Licht auf die Frage nach der Struktur der  $\gamma$ -Strahlen zu werfen.

§ 2. *Meßanordnung.* Die zur Messung der  $\gamma$ -Strahlschwankungen dienende Anordnung war ungefähr dieselbe, wie ich sie früher verwandte.<sup>1)</sup>  $J$  (vgl. Fig. 1) ist das Ionisierungsgefäß, das als Differentialkondensator ausgebildet ist, und das in § 3 noch genauer beschrieben werden wird. Die beiden Elektroden  $A$  und  $B$ , weiterhin kurz als Spannungsplatten bezeichnet, können über die Amylalkoholwiderstände  $w_1$  und  $w_2$  und den beiden Umschaltern  $U_1$  und  $U_2$  durch die beiden Hochspannungsbatterien  $B_1$  und  $B_2$  auf  $\pm 1000$  Volt geladen werden. Durch diese Spannung wurde in den einzelnen Ionisierungskammern mit genügender Annäherung Sättigungsstrom erzeugt. Die Braunschen Voltmeter  $V_1$  und  $V_2$  kontrollieren das Potential. Außerhalb des Schutzkastens  $J$  steht eine 3 mm dicke Bleiplatte  $Pb$ . Vor dieser, in einem parallelepipedischen Bleiblocke  $Pb'$  von  $32 \times 32 \times 45$  mm Kantenlänge, befindet sich

1) E. Meyer, Berl. Ber. l. c., sowie Physik. Zeitschr. 13. p. 73, 1912.

in einer Durchbohrung von 5 mm Durchmesser ein kleines Glasröhrchen, das etwa 5 mg  $\text{RaBr}_2$  enthält. Die Bohrung im Bleiblock ist etwa unter  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigt, so daß die  $\text{RaBr}_2$ -Körner alle am vorderen Ende des Glasröhrchens liegen bleiben. Die mittlere Elektrode  $C$  des Differentialkondensators  $J$  (weiterhin kurz Elektrometerplatte genannt) ist über den Schlüssel  $S_3$  mit dem einen Quadrantenpaare  $Q_1$  eines Dolezalekschen Elektrometers  $E$  verbunden. Das andere Quadrantenpaar  $Q_2$  kann geerdet oder auf ein beliebiges Potential gebracht werden (zur Empfindlichkeitsbestimmung von  $E$  und um die Voltadifferenz des anliegenden Bronsonwiderstandes  $BW$  zu kompensieren.<sup>1)</sup> Hierzu dient in

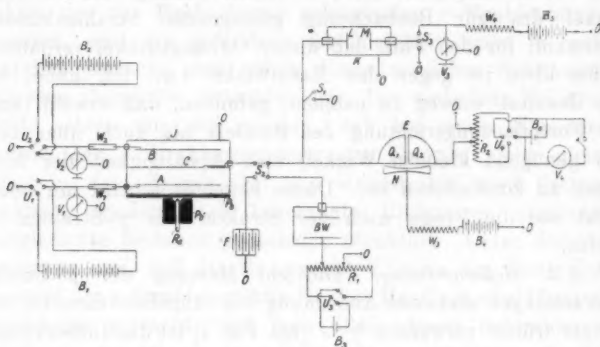


Fig. 1.

leicht verständlicher Anordnung der Widerstand  $R_2$  mit Laufstößel, der Umschalter  $U_4$ , der Akkumulator  $B_4$  und das Voltmeter  $V_4$ . Die Elektrometernadel  $N$  wird über den Widerstand  $w_3$  von der Batterie  $B_4$  auf 100—260 Volt aufgeladen. An  $Q_1$  liegt gleichzeitig, über den Schlüssel  $S_2$  geschaltet, das eine Ende des Bronsonwiderstandes  $BW$  (zur Ionisation dient Polonium). Das andere Ende von  $BW$  kann geerdet oder auf beliebige Potentiale gebracht werden. Hierzu dient der

1) Während der Messungen lag dieses Kompensationspotential immer an  $Q_2$ . Die Empfindlichkeit des Elektrometers wurde dadurch nicht geändert.



Widerstand  $R_1$  (111 000 Ohm) mit Laufstöpsel, der Umschalter  $U_3$ , die Batterie  $B_3$  (10—40 Volt).

Durch  $S_1$  kann  $Q_1$  geerdet werden. Durch den Schlüssel  $S_2$  kann die Kapazität  $F$  (0,05—1,0 Mikrof.) angeschaltet und durch ihre Aufladung sowohl die Sättigungsströme in  $J$  als auch die Charakteristik des Bronson  $BW$  gemessen werden.

Das an  $BW$  angelegte Potential wurde so abgeglichen, daß die durch  $J$  auf  $Q_1$  fließende Elektrizitätsmenge kompensiert wurde. Das Elektrometer zeigt dann nur die Schwankungen des Ionisationsstromes in  $J$  an, die in bekannter Weise gemessen wurden.<sup>1)</sup> Der Vorteil einer derartigen Differentialanordnung besteht unter anderem auch darin, daß man die beiden Ionisierungskammern gut gegeneinander abschirmen kann, und daß hier die Nebenschlüsse von veränderlicher Größe vermieden werden, die sich in der früheren Arbeit (l. c.) lästig bemerkbar gemacht hatten.

Jeder der in einer Tabelle der vorliegenden Arbeit angegebenen Schwankungswerte ist aus mindestens 200 Beobachtungen abgeleitet. Ein eventueller Gang in den Elektrometerablesungen wurde durch Unterteilung der Reihe möglichst unschädlich gemacht. Eine Unterteilung bestand aber mindestens aus 35 Beobachtungen.

Da sich aber bei zwei verschieden starken Ionisationsströmen in  $J$  die Strombelastung des Bronson und damit auch sein Widerstand ändert, wird die Empfindlichkeit der Anordnung für die Schwankungsmessungen eine andere. Um daher zwei Schwankungen, die bei verschiedener Strombelastung von  $BW$  gemessen sind, miteinander vergleichen zu können, müssen sie erst auf dieselbe Empfindlichkeit bezogen werden. Dazu dient folgende Anordnung. An  $Q_1$  liegt immer die Elektrode  $L$  einer kleinen Zusatzkapazität  $K$  an. Vermittelst des Schlüssels  $S_3$  kann an die andere Elektrode  $M$  von  $K$  die Spannung der Batterie  $B_5$  (120—180 Volt) plötzlich angelegt oder abgeschaltet werden, wobei in letzterem Falle  $M$  geerdet ist ( $W_4$  ist ein Widerstand von  $10^6$  Ohm,  $V_3$  ein Braunsches Elektrometer). Hierdurch wird auf  $L$  und damit auf dem ganzen mit ihm

1) Ablesung des Elektrometerauschlages von 5 zu 5". Vgl. das Beispiel einer Messung: E. Meyer, Physik. Zeitschr. 13. p. 78. 1912.

verbundenen System eine immer gleiche Elektrizitätsmenge induziert. Ist der ballistische Ausschlag des Elektrometers in den beiden Fällen  $\Delta V_1$  bzw.  $\Delta V_2$ , so ist die gesuchte Korrektur  $\Delta V_1 / \Delta V_2$ . Waren also z. B. die in zwei Fällen gemessenen Schwankungen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , so ist  $\epsilon_2' = \epsilon_2 (\Delta V_1 / \Delta V_2)$ , die korrigierte zweite Schwankung, korrigiert also auf dieselbe Empfindlichkeit der Anordnung, bei der  $\epsilon_1$  gemessen wurde.  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2'$  sind nun vergleichbar. Daß diese Methode bei dem in Betracht kommenden Bereiche von  $\Delta V_1 / \Delta V_2$  und in Betracht der Genauigkeit der Schwankungsmessungen eine genügend genaue Korrektur ergibt, habe ich an anderer Stelle empirisch gezeigt.<sup>1)</sup>

Alle Leitungen waren elektrostatisch gut geschützt in geerdeten Metallröhren verlegt. Besonders in der Nähe von  $J$  war darauf geachtet, daß der Luftraum zwischen den Leitungen und den geerdeten Metallröhren möglichst gering (Abstand 1 mm) war. Das geschah, damit die hier durch die Strahlung des Ra hervorgerufene Ionisation möglichst wenig gegen die in  $BW$  in Betracht kam.

§ 3. Der *Differentialkondensator* war wie folgt gebaut: Fig. 2 stellt einen schematischen Horizontalschnitt durch die Mitte des Apparates, in Höhe des  $\text{RaBr}_2$ -Präparates, in natürlichen Größenverhältnissen dar. Aus 1 cm breitem, 2 mm dickem Winkelmessing war ein parallelepipedisches Rahmen-gestell von den Kantenlängen  $23,2 \times 23,4 \times 12,0$  cm hergestellt. Auf der vorderen und der hinteren Seite (Größe  $23,2 \times 23,4$  cm) wurden mit Schrauben 0,2 mm dicke Aluminiumbleche, auf den anderen vier Flächen ebensolche von 2 mm Dicke befestigt. Die beiden Elektroden  $A$  und  $B$  bestanden aus  $21,8 \times 21,8$  cm großen, 0,2 mm dicken Al-Blechen, die von Messingrahmen getragen (hergestellt aus 4 mm dicken, 10 mm breiten Messingstreifen) und beide durch passende Hartgummistützen festgehalten wurden.  $A$  war fest in einem Abstände von etwa 18–20 mm von der vorderen Al-Schutzwand aufgestellt,  $B$  konnte vermittelt einer Hebelanordnung und Schrauben-

1) E. Meyer, Physik. Zeitschr. I. c. Die dort in Tab. 4 angegebenen Messungen sind im Verlaufe der vorliegenden Arbeit mit dem Differentialkondensator gewonnen worden.

führung parallel mit sich verschoben werden. Damit ein einzelnes, dünnes Strahlenbündel in den beiden Kammern  $A \leftrightarrow C$  und  $C \leftrightarrow B$ , im folgenden kurz Kondensator 1 und 2 genannt, gleichmäßig ausgenutzt wird, damit also eine derartige Kammer möglichst die Vorteile eines Kugelkondensators bietet<sup>1)</sup>, war die mittlere Elektrode folgendermaßen ausgebildet. In einem Abstände von 29—30 mm von  $A$  war, mit dem Kasten  $J$  leitend verbunden und also geerdet, eine Aluminiumplatte  $D$  von 1 mm Dicke (Größe etwa  $22,5 \times 22,5$  cm) fest aufgestellt. In ihrer Mitte befand sich eine kreisförmige Öffnung von 83 mm Durchmesser. Auf der  $B$  zugekehrten Seite

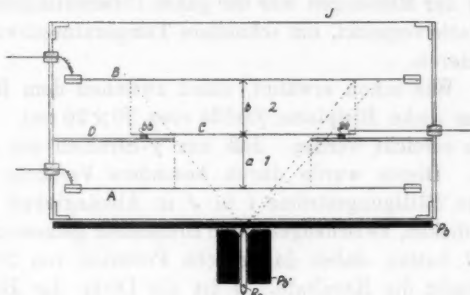


Fig. 2.

trug sie, wohlisoliert durch vier kleine 3 mm dicke Bernsteinstückchen  $bb$ , die runde Elektrometerplatte  $C$  von 140 mm Durchmesser. In den ersten Versuchen bestand  $C$  aus 0,2 mm dickem Al-Blech. Das Radium  $Ra$  stand 23,4 mm von der vorderen Spannungsplatte  $A$  entfernt, die Entfernung  $a$  betrug 33 mm. Unter diesen Verhältnissen wird jede Strahlrichtung in den beiden Kondensatoren gleichmäßig ausgenutzt, wenn  $b = a$  ist, wie einfache geometrische Betrachtungen zeigen, und wie die gestrichelten Linien in Fig. 2 andeuten sollen. Die Wirkung der Platte  $D$  besteht einmal darin, daß sie als Schutzring dient, dann auch darin, daß sie von  $C$  diejenigen im ersten Kondensator erzeugten Ionen abschirmt, welche ver-

1) Ganz tut sie es nicht, da nicht alle Strahlen in gleicher Weise ausgenutzt werden.

möge seiner größeren Nähe an Ra (gleiche Größe von 1 und 2 vorausgesetzt) in ihm mehr gebildet werden als im zweiten Kondensator. Die Messungen ergaben die Bestätigung dieser Überlegung. Während in dem in Fig. 2 gezeichneten Falle die beiden Sättigungsströme in 1 und 2 gleich waren, wenn  $a$  nahe gleich  $b$  war (bei den Versuchen werden  $a$  und  $b$  immer angegeben werden), mußte  $b$  etwa doppelt so groß sein, wenn  $C$  in der üblichen Anordnung (vgl. Fig. 1) in der Schutzringplatte  $D$  isoliert befestigt war. Hieraus ergibt sich auch, daß man die in 1 und 2 wirksamen Strahlen als von der kleinen „punktförmigen“ Strahlungsquelle Ra ausgehend betrachten darf. Während der Messungen war der ganze Differentialkondensator gut in Watte verpackt, um schnellere Temperaturschwankungen zu eliminieren.

§ 4. Wie schon erwähnt, stand zwischen dem Ra und  $J$  eine 3 mm dicke Bleiplatte (Größe etwa  $20 \times 20$  cm). Es sollte hierdurch erreicht werden, daß nur  $\gamma$ -Strahlen zur Wirkung gelangen. Dieses wurde durch besondere Versuche geprüft, indem die Sättigungsströme  $i$  in  $J$  in Abhängigkeit von verschiedenen dicken, zwischengestellten Bleiplatten gemessen wurden.  $A$  und  $B$  hatten dabei das gleiche Potential von 2000 Volt. Tab. 1 ergibt die Resultate.  $d$  ist die Dicke der Bleiplatten in mm,  $i$  der Strom in willkürlichen Einheiten. Fig. 3 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

Tabelle 1.

$d$	$i$	$d$	$i$
0	0,495	2,0	0,049
0,25	0,109	3,0	0,041
0,5	0,063	3,5	0,040
1,0	0,056	5,0	0,033
1,5	0,052		

Man ersieht aus diesen Resultaten, daß schon bei  $d=1$  mm die  $\beta$ -Strahlen sich nicht mehr sehr bemerkbar machen. Jedemfalls genügt die 3 mm dicke Bleiplatte vollkommen, damit nur  $\gamma$ -Strahlen zur Wirkung gelangen. Wichtig, wegen späteren Versuchen, ist, daß bei einer Bleidicke von etwa 0,3 mm die  $\beta$ -Strahlung auf etwa den 14. Teil heruntergedrückt wird, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist. Zu bemerken bleibt noch, daß bei

$d=0$  sich, wie bei allen anderen Versuchen, außer der Glaswand des Radiumbehälters noch zwei Schichten von je 0,2 mm Al vor dem Kondensator 1 und eine Schicht von 0,2 mm Al zwischen 1 und 2 im Strahlengange befanden.

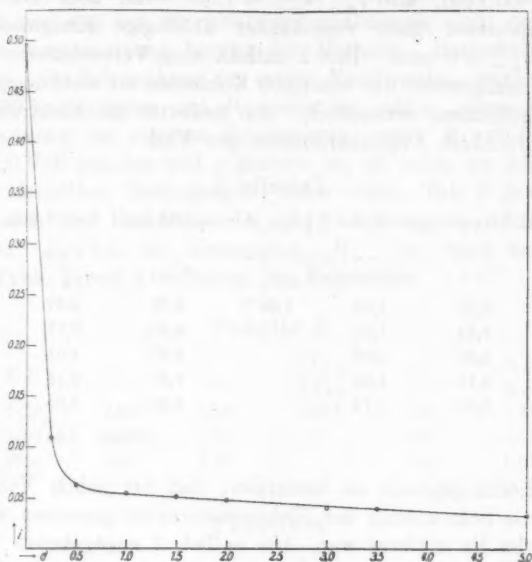


Fig. 3.

§ 5. Die Versuche über die Abhängigkeit der Ionisationen längs der Fortpflanzungsrichtung des Strahlenbündels wurden in folgender Weise angestellt.<sup>1)</sup> Das Radium *Ra* wurde in eine solche Stellung gebracht, wie es Fig. 2 zeigt, und nun der Abstand *b* so reguliert, daß die Sättigungsströme  $i_1$  und  $i_2$  ( $i_1$  bzw.  $i_2$  die Ströme in Kondensator 1 bzw. 2) einander gleich waren. Das geschah am einfachsten in der Art, daß *A* auf +1000 Volt, *B* auf -1000 Volt gebracht wurde; das Elektrometer *E* durfte dann keinen Ausschlag anzeigen.

<sup>1)</sup> Es ist dieses eine ähnliche Methode, wie sie Geiger gelegentlich für  $\alpha$ -Strahlen angewendet hat. H. Geiger, Phil. Mag. (6) 15. p. 589. 1908.

Sind nun die Ionisationsprozesse in 1 und 2 voneinander vollkommen unabhängige Ereignisse, so sollte die Schwankung  $\varepsilon_{++}$  (der Index ++ bedeutet  $A$  auf + 1000 Volt geladen,  $B$  desgl.) gleich der Schwankung  $\varepsilon_{+-}$  sein ( $A$  + 1000 Volt,  $B$  - 1000 Volt), also  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-} = 1,00$ . Sind aber die Ionisationsprozesse ganz voneinander abhängige Ereignisse, so sollte  $\varepsilon_{+-} = 0$  sein. Tab. 2 enthält eine Versuchsreihe. Die Bezeichnungsweise der einzelnen Kolonnen ist wohl nach dem vorhergehenden verständlich.  $EE$  bedeutet die Elektrometerempfindlichkeit, Doppelmillimeter pro Volt.

Tabelle 2.

Elektrometerplatte  $d = 0,2$  mm Al;  $a = 33$  mm;  $b = 26$  mm.

$EE$	$\varepsilon_{++}$	$\varepsilon_{+-}$	$\Delta V_{++}$	$\varepsilon'_{++}$	$\varepsilon'_{+-}$	$\varepsilon_0$
			$\Delta V_{+-}$		$\varepsilon_{+-}$	
5675	3,18	1,32	1,06 <sup>1)</sup>	3,00	2,27	0,40
5450	4,54	1,35		4,28	3,17	0,36
5475	4,21	0,99		3,97	4,01	0,67
5450	3,15	1,36		2,97	2,18	0,45
5175	3,69	1,14		3,48	3,05	0,51

Mittel: 2,94

Hierzu ist noch zu bemerken, daß bei jedem Versuche auch die Schwankung der Elektrometernadel gemessen wurde, wenn das Ra entfernt war. Die in Tab. 2 angegebenen Werte sind wegen dieser Leerschwingung schon korrigiert.<sup>2)</sup> Durch besondere Versuche war festgestellt worden, daß die Leerschwingung bei Schaltung ++ und +- dieselbe Größe hatte, sie wurde deshalb bei jedem einzelnen Versuche (eine Horizontalreihe) nur einmal bestimmt. Die Größe der Leerschwingung war im allgemeinen recht konstant und verhältnismäßig klein, wenn auf stabile Aufstellung geachtet, und  $C$  mit dem übrigen System durch ein kleines Stückchen leicht beweglicher Lametta verbunden war. Als Beispiel ist in Tab. 2 die Leerschwingung unter  $\varepsilon_0$  einmal angegeben.

Das Resultat der Tab. 2  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-} = 2,94$  sagt aus, daß unter den angegebenen Bedingungen eine starke Abhängigkeit

1) Mittel aus mehreren Versuchen an verschiedenen Tagen.

2) Wie das geschieht, vgl. E. Meyer, Physik. Zeitschr. I. c.

der Ionisationsprozesse in 1 und 2 voneinander zu konstatieren ist.

§ 6. Um das Resultat des vorhergehenden Paragraphen beweiskräftig zu machen, muß man wissen, ob die Schwankungen in den *einzelnen* Kammern auch genügend einander gleich und von der Stromrichtung unabhängig sind; denn auf dieser Voraussetzung beruht die Methode. Bezeichnet man mit  $\varepsilon_1+$  die Schwankung im ersten Kondensator, wenn  $A$  auf  $+1000$  Volt geladen und  $B$  geerdet ist, mit  $\varepsilon_2+$  bzw.  $\varepsilon_2-$  die Schwankung im zweiten Kondensator, wenn  $B$  auf  $+$  bzw.  $-1000$  Volt geladen und  $A$  geerdet ist, so sollen im folgenden unter denselben Bedingungen, unter denen Tab. 2 gewonnen ist, auch die Verhältnisse  $\varepsilon_2-/\varepsilon_2+$  und  $\varepsilon_2+/\varepsilon_1+$  bestimmt werden, die bei der Messung  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-}$  ins Spiel kommen. Die Tabb. 3 und 4 enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 3.

$EE$	$\varepsilon_2-$	$\varepsilon_2+$	$\frac{\Delta V_2-}{\Delta V_2+}$	$\varepsilon_2'-$	$\frac{\varepsilon_2'-}{\varepsilon_2+}$
5450	2,04	1,58	1,03 <sup>1)</sup>	1,98	1,25
5400	2,08	1,70		2,02	1,19
5650	2,00	1,93		1,94	1,01

Mittel: 1,15

Tabelle 4.

$EE$	$\varepsilon_2+$	$\varepsilon_1+$	$\frac{\Delta V_2+}{\Delta V_1+}$	$\varepsilon_2'+$	$\frac{\varepsilon_2'+}{\varepsilon_1+}$
5575	2,10	1,99	1,06 <sup>1)</sup>	1,98	0,99
5800	2,34	2,20		2,21	1,00
5900	1,73	2,43		1,63	0,67
5825	2,24	2,14		2,11	0,99

Mittel: 0,91

In Anbetracht der Genauigkeit solcher Schwankungsmessungen, die ungefähr bei dem Mittel aus fünf Versuchen etwa 10—15 Proz. betragen mag, ergibt sich aus Tabb. 3 und 4, daß mit genügender Annäherung  $\varepsilon_1+ = \varepsilon_2+ = \varepsilon_2-$  gesetzt werden kann. Jedenfalls kann aus diesen gefundenen Abweichungen das Resultat der Tab. 2 nicht erklärt werden.

1) Mittel aus mehreren Versuchen an verschiedenen Tagen.

§ 7. In der Tab. 5 ist noch das Verhältnis  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{1+}$  bestimmt worden. Kennt man nämlich dieses, so kann man auf Grund einiger Annahmen die Schwankung  $\varepsilon_{++}$  aus den einzelnen Schwankungen berechnen und bekommt so eine indirekte Bestätigung des Resultates von § 5.

Tabelle 5.

EE	$\varepsilon_{++}$	$\varepsilon_{1+}$	$\Delta V_{++}$	$\varepsilon'_{++}$
			$\Delta V_{1+}$	$\varepsilon_{1+}$
5825	5,04	2,08	1,16	2,09
5750	4,33	2,23	1,15	1,69
5725	4,34	2,78	1,17	1,33
5575	6,15	2,24	1,17	2,35
5525	5,60	2,08	1,15	2,34
5525	4,61	2,15	1,14	1,88

Mittel: 1,95

§ 8. In §§ 5—7 hat sich also experimentell ergeben:

$$\frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{+-}} = 2,94,$$

$$\frac{\varepsilon_{2-}}{\varepsilon_{2+}} = 1,15,$$

$$\frac{\varepsilon_{2+}}{\varepsilon_{1+}} = 0,91,$$

$$\frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{1+}} = 1,95.$$

Setzt man daher  $\varepsilon_{1+} = 1,00$ , so sind in vergleichbarem Maße die einzelnen Schwankungen:

$$\varepsilon_{1+} = 1,00,$$

$$\varepsilon_{2+} = 0,91,$$

$$\varepsilon_{++} = 1,95,$$

$$\varepsilon_{2-} = 1,05,$$

$$\varepsilon_{+-} = 0,66.$$

Die bei der Schaltung  $+-$  gefundene Schwankung  $\varepsilon_{+-} = 0,66$  muß die Schwankung sein, die sich aus den voneinander *unabhängigen* Schwankungsanteilen in 1 und 2 zusammensetzt. Nimmt man, was wohl angenähert der Fall ist,



an, daß die unabhängigen Schwankungsanteile in 1 und 2 ( $\varepsilon_{u1+}$  bzw.  $\varepsilon_{u2-}$ ) einander gleich sind, so ergeben sich diese zu<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon_{u1+} = \varepsilon_{u2-} = \frac{\varepsilon_{+-}}{\sqrt{2}} = \frac{0,66}{1,41} = 0,47.$$

Die voneinander *abhängigen* Schwankungsanteile in den einzelnen Kammern ( $\varepsilon_{a1+}$  bzw.  $\varepsilon_{a2+}$ ) ergeben sich daher unter der Voraussetzung, daß die voneinander unabhängigen Anteile und die voneinander abhängigen Anteile gegenseitig voneinander unabhängig sind, zu:

$$\varepsilon_{a1+}^2 = \varepsilon_{1+}^2 - \varepsilon_{u1+}^2 = 1^2,00 - 0^2,47 = 1,00 - 0,22 = 0,78$$

oder

$$\varepsilon_{a1+} = 0,88.$$

Ebenso:

$$\varepsilon_{a2+}^2 = \varepsilon_{2+}^2 - \varepsilon_{u2-}^2 = 0^2,91 - 0^2,47 = 0,88 - 0,22 = 0,61$$

oder

$$\varepsilon_{a2+} = 0,78.$$

Setzt man daher nach denselben Prinzipien aus den abhängigen und den unabhängigen Schwankungsanteilen die Schwankung  $\varepsilon_{++}$  zusammen, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{++}^2 &= (\varepsilon_{a1+} + \varepsilon_{a2+})^2 + \varepsilon_{u1+}^2 + \varepsilon_{u2+}^2 \\ &= (0,88 + 0,78)^2 + 0^2,47 + 0^2,47 \\ &= 1^2,66 + 2 \cdot 0^2,47 = 2,76 + 0,44 = 3,20 \end{aligned}$$

oder:

$$\varepsilon_{++} = 1,79 \text{ berechnet,}$$

während

$$\varepsilon_{++} = 1,95 \text{ beobachtet}$$

wurde.

In Anbetracht der Genauigkeit der Schwankungsmessungen und der nicht genauen Rechnungsmethode scheint mir diese Übereinstimmung eine genügende zu sein. Ich halte dieses

1) Vgl. hierzu K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. 115. Abt. IIa. p. 678. 1906.

Resultat für eine Bestätigung des in § 5 erhaltenen Ergebnisses, daß wirklich längs der Fortpflanzungsrichtung eines Strahlenbündels eine beträchtliche Abhängigkeit der Ionisationsprozesse voneinander zu konstatieren ist.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, daß sich dieselben Verhältnisse ergeben, wenn man statt  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{1+}$  den Wert  $\varepsilon_{1+}/\varepsilon_{+-}$  beobachtet und in Rechnung setzt.

Wäre keine Abhängigkeit vorhanden, so müßte, aus den einzelnen Schwankungen zusammengesetzt, sein:

$$\varepsilon_{++}^2 = \varepsilon_{1+}^2 + \varepsilon_{2+}^2 = 1^2,00 + 0^2,91 = 1,00 + 0,83 = 1,83$$

oder:

$$\varepsilon_{++} = 1,35,$$

während  $\varepsilon_{++} = 1,95$  beobachtet wurde, ein Unterschied, der wohl nicht aus den Meßfehlern zu erklären ist.

§ 9. Man könnte vermuten, daß die in §§ 5—8 gefundene Abhängigkeit auf folgende Weise zustande käme. Die an den Gefäßwänden und vielleicht auch die in der Luft erzeugten sekundären  $\beta$ -Strahlen, die natürlich große Geschwindigkeiten besitzen, könnten die mittlere Elektrometerplatte *C* durchdringen und hierdurch die Abhängigkeit der Ionisationsprozesse in 1 und 2 bedingen. Um diesem Einwande zu begegnen, wurde die Platte *C* aus 0,25 mm dickem Messingblech von 140 mm Durchmesser hergestellt. Auf ihre beiden Seiten wurden mit Aluminiumstiften 0,2 mm dicke Aluminiumplatten von derselben Größe aufgenietet. Setzt man die Absorption der  $\beta$ -Strahlen des Radiums angenähert proportional der Dichte der absorbierenden Schichten<sup>1)</sup>, so würde die neue Platte *C* etwa einer Bleiplatte von 0,3 mm Dicke entsprechen. Aus den Versuchen von § 4 geht dann hervor, daß diese Platte *C* die  $\beta$ -Strahlung, die von einer Kammer in die andere gelangt, auf mindestens den 14. Teil schwächen würde, selbst vorausgesetzt, daß die sekundären  $\beta$ -Strahlen dieselbe Geschwindigkeit hätten, wie die in den Versuchen des § 4 zur Beobachtung gelangenden schnellen primären  $\beta$ -Strahlen. In Tab. 6 sind die Ergebnisse mit der neuen Elektrometerplatte enthalten.

1) R. J. Strutt, Nat. 1900. p 539.

Tabelle 6.

Elektrometerplatte:  $d$  entsprechend 1,2 mm Al oder 0,3 mm Pb;  
 $a = 34$  mm,  $b = 34$  mm.

$EE$	$\varepsilon_{++}$	$\varepsilon_{+-}$	$\frac{\Delta V_{++}}{\Delta V_{+-}}$	$\frac{\varepsilon'_{++}}{\varepsilon_{+-}}$
5450	4,83	1,54	1,05	2,99
5575	5,29	1,73	1,04	2,94
5500	5,02	1,78	1,07	2,63
5525	4,68	1,74	1,07	2,49
5525	4,05	1,74	1,06	2,20

Mittel: 2,65

In § 5 war die Koppelung zu  $\varepsilon'_{++}/\varepsilon_{+-} = 2,94$  bestimmt worden, sie hat also jetzt merklich, von 2,94 auf 2,65, abgenommen, und um noch mehr, wenn man bedenkt, daß bei den Versuchen der Tab. 2  $a$  nicht so gut gleich  $b$  war, wie jetzt in Tab. 6. Denn eine Verschiedenheit von  $a$  und  $b$  bedingt Vortäuschung von Unabhängigkeit. Es geht also hieraus hervor, daß bei den Versuchen des § 5 wohl ein Teil der Koppelung durch die sekundären  $\beta$ -Strahlen zu erklären ist, aber bei weitem nicht die ganze Koppelung, da in den Versuchen der Tab. 6, wie gezeigt, die sekundäre  $\beta$ -Strahlung verhältnismäßig gut abgeschirmt war, ohne daß die Koppelung verschwindet.

§ 10. Es war ferner interessant zu untersuchen, ob eventuell auch eine derartige Koppelung der Ionisationsprozesse in zwei voneinander unabhängigen Gasräumen zu konstatieren ist, wenn die Verbindungslinie dieser Räume senkrecht zur Strahlrichtung liegt. Zu diesem Zwecke wurde die Schutzringplatte  $D$  der Fig. 2 durch eine neue 1 mm dicke,  $22,5 \times 22,5$  cm große Al-Platte ersetzt, die in der Mitte eine kreisförmige Öffnung von 142 mm Durchmesser trug. In dieser wurde durch Bernsteinstücke  $bb$  wohl isoliert zentrisch eine Al-Platte  $C$  von 140 mm Durchmesser in der aus der Fig. 4 zu ersehenden Weise befestigt. Dann wurde eine 3 mm dicke Bleiplatte  $Pb$  auf den oberen Deckel von  $J$  gelegt,  $a = b$  gemacht und nun das Radiumpräparat, das sich in der Durchbohrung eines 4 cm dicken Bleizylinders  $Z$  befand, auf die Bleiplatte gestellt, möglichst genau in eine Ebene mit der Platte  $C$  und über

ihrem Zentrum. Von der neuen Anordnung ist in Fig. 4 schematisch eine Seitenansicht in richtigen Größenverhältnissen dargestellt. Der Abstand des Radiums von dem oberen Rande der Platte *C* war 53 mm, der Winkel, den die beiden Verbindungslinien vom Ra-Präparat nach der Mitte von *A* und *B* miteinander bilden, beträgt etwa  $\alpha = 25^\circ$ .

Das Resultat einer Versuchsreihe, die ebenso wie die vorhergehenden aufgenommen wurde, ist in Tab. 7 angegeben. Die Bezeichnung der Kolumnen ist dieselbe wie früher, die Schwankungen sind wegen der Leerschwingung schon korrigiert.

Tabelle 7.

Elektrometerplatte  $d = 2 \text{ mm Al}$ ;  
 $a = b = 27 \text{ mm}$ .

$EE$	$\varepsilon_{++}$	$\varepsilon_{+-}$	$\frac{\Delta V_{++}}{\Delta V_{+-}}$	$\frac{\varepsilon'_{++}}{\varepsilon_{+-}}$
4825	4,42	1,68	1,03	2,55
4800	5,00	1,56	1,03	3,11
4600	3,39	2,11	1,04	1,55
5190	3,75	1,87	1,04	1,93
5215	4,64	1,77	1,04	2,52

Mittel: 2,33

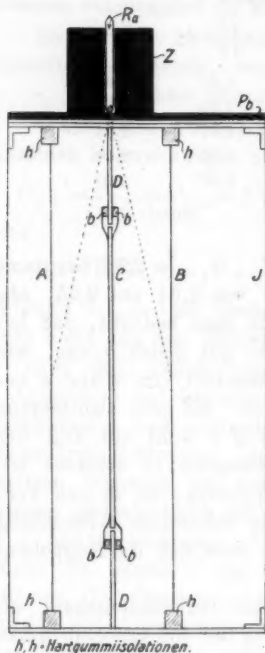


Fig. 4.

Man ersieht also, daß sich auch jetzt eine starke Kopplung  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-} = 2,33$  ergibt. Diese Versuche sind ganz analog denen, die ich in meiner Arbeit l. c. über die Abhängigkeit der Schwankung von der Öffnung des zur Beobachtung gelangenden Strahlenbündels anstellte. Früher fand ich, um daran zu erinnern, bei großem Öffnungswinkel Unabhängigkeit der Schwankungen, jetzt Abhängigkeit bei einem Öffnungswinkel, der verhältnismäßig klein gegen den Raumwinkel  $4\pi$  ist.<sup>1)</sup>

1) Anschließend hieran habe ich die früheren Versuche nachkontrolliert und bestätigt. Vgl. Phys. Zeitschr. l. c. §§ 9 und 10.

§ 11. Da man auch jetzt die Koppelung eventuell auf eine nicht genügende Abgeschlossenheit der beiden Kammern gegeneinander schieben könnte, sind die gleichen Versuche ausgeführt worden, nur daß die Platte *D* aus 2 mm dickem Aluminium, die Platte *C* aus einer 3 mm dicken Bleiplatte von 140 mm Durchmesser bestand. Alles andere blieb gleich. Tab. 8 enthält die Versuche.

Tabelle 8.

Elektrometerplatte  $d = 3 \text{ mm Pb}$ ;  $a = b = 27,5 \text{ mm}$ .

$E E$	$\varepsilon_{++}$	$\varepsilon_{+-}$	$\frac{\Delta V_{++}}{\Delta V_{+-}}$	$\frac{\varepsilon'_{++}}{\varepsilon_{+-}}$
4990	4,78	1,83	1,02	2,56
5040	5,85	2,09	1,04	2,69
4965	7,43	1,93	1,02	3,77
4940	7,35	1,97	1,03	3,62
4950	6,63	2,16	1,04	2,95

Mittel: 3,12

Wie man sieht, besteht wieder eine starke Koppelung, woraus zu schließen ist, daß diese nicht durch die sekundären  $\beta$ -Strahlen hervorgerufen sein kann. Der jetzt gefundene Wert von  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-} = 3,12$  ist bedeutend größer als der aus Tab. 7 folgende  $\varepsilon_{++}/\varepsilon_{+-} = 2,33$ . Dieser Unterschied, der wahrscheinlich reell und nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, scheint einiges Interesse zu bieten. Denn aus ihm würde hervorgehen, daß die an der Pb-Platte in größerer Quantität als bei der Al-Platte erzeugten und nach beiden Seiten gehenden  $\beta$ -Strahlen stark miteinander gekoppelt sind, daß sie mit anderen Worten *gleichzeitig* auf beiden Seiten durch dieselben Impulse erzeugt werden.

§ 12. Vielleicht ist es nicht uninteressant, den Wert der gefundenen Schwankung mit dem zu vergleichen, der sich angenähert aus radioaktiven Daten ableiten läßt. Es kann sich hierbei natürlich nur um einen Vergleich der Größenordnung handeln. Als Beispiel mögen die Versuche der Tab. 6 dienen. Der Mittelwert von  $\varepsilon_{++}$  bzw.  $\varepsilon_{+-}$  ist etwa 4,76 bzw. 1,71, also der abhängige Schwankungsanteil in beiden Kammern, denn auf diesen kommt es vielleicht allein an (vgl. weiter unten), etwa  $\sqrt{4^2,76 - 1^2,71} = 4,44$ . Die mittlere Empfindlichkeit des Elektro-

meters war etwa 5515 Skalenteile pro Volt, das Kompensationspotential am Bronson bei der Schaltung  $\varepsilon_{++}$  ungefähr im Mittel 1,22 Volt. Daher ergibt sich der Wert der relativen abhängigen Schwankung zu

$$\bar{\varepsilon}_a = \frac{4,44}{5515 \cdot 1,22} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ (beob.)}$$

Hierbei ist aber der Gesamtstrom eingesetzt und der Stromanteil, der den unabhängigen Schwankungsanteil trägt, nicht abgezogen.

Nimmt man nun an<sup>1)</sup>, daß die zur Beobachtung gelangenden sehr harten  $\gamma$ -Strahlen von dem Ra C, des sich in radioaktivem Gleichgewichte befindenden  $\text{RaBr}_2$ -Präparates, herrühren, und setzt man ferner voraus, daß jeder  $\beta$ -Emission des Ra C auch ein  $\gamma$ -Impuls entspricht, so würden von 1 g Ra  $3,4 \cdot 10^{10}$   $\gamma$ -Impulse pro Sekunde ausgesandt.<sup>2)</sup> Daher von 5 mg  $\text{RaBr}_2$  pro Sekunde  $n = 2,9 \cdot 3,4 \cdot 10^7$   $\gamma$ -Impulse. Nimmt man für das Verhältnis des Raumwinkels  $\alpha$ , unter dem die Ionisierungskammer von der Strahlungsquelle aus erscheint, zu dem Raumwinkel  $4\pi$  etwa  $\alpha/4\pi = 0,15$  (folgt aus den angegebenen Dimensionen des Apparates), so wird die Anzahl  $z$  der pro Sekunde sich in der Kammer bemerkbar machenden  $\gamma$ -Impulse sein:

$$z = n \frac{\alpha}{4\pi} = 2,9 \cdot 3,4 \cdot 10^7 \cdot 0,15 = 1,5 \cdot 10^7.$$

Die relativen sekundlichen Schwankungen daher<sup>3)</sup>:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{z}} = \frac{1}{\sqrt{15 \cdot 10^6}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ (ber.)}$$

Es ergibt sich also gut dieselbe Größenordnung von  $\bar{\varepsilon}$  beob. und  $\bar{\varepsilon}$  ber. Allerdings müßte man eigentlich aus  $\bar{\varepsilon}$  beob. erst den wirklichen Schwankungswert, unbeeinflusst durch die Apparatenkonstanten, nach der Theorie von Campbell<sup>4)</sup> berechnen, doch fehlen dazu die Daten. Die Größenordnung von  $\bar{\varepsilon}$  beob. wird aber wohl nicht dadurch geändert. Ich will nicht unterlassen,

1) E. v. Schweidler, Physik. Zeitschr. 11. p. 614. 1910, hat eine ähnliche Rechnung ausgeführt.

2) E. Rutherford u. H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 81. p. 162. 1908.

3) E. von Schweidler, Premier Congrès international pour l'étude de la Radiologie et de l'ionisation, Liège 1905, Beibl. 31. p. 356. 1907.

4) Norman Campbell, Physik. Zeitschr. 11. p. 826. 1910.

nochmals auf die vielen, teils unsicheren Annahmen hinzuweisen, die dieser Berechnung zugrunde liegen.

§ 13. Es könnte nun nahe liegen, bei den Versuchen der §§ 5—9 den abhängigen Schwankungsanteil als die eigentliche Schwankung der  $\gamma$ -Strahlen anzusehen, den unabhängigen Anteil aber aus Schwankungen zu erklären, die durch die Emission der sekundären  $\beta$ -Strahlen, sowie durch die Ionisationsprozesse im Gase hervorgerufen wurden. Auf Schwankungen dieser Art glaubte Hr. Campbell<sup>1)</sup> die von mir früher gefundenen  $\gamma$ -Strahlschwankungen zurückführen zu können. Die Rechnungen des § 8 zeigen nun, daß der abhängige Schwankungsanteil und der unabhängige Teil nahe unabhängig voneinander sind, die resultierende Schwankung setzt sich daher nach der bekannten Formel der Fehlertheorie zusammen. Daher kommt es, daß der unabhängige Schwankungsanteil die gesamte Schwankung nur wenig beeinflußt. Als Beispiel möge die Rechnung im vorigen Paragraphen dienen: 4,76 die Gesamtschwankung, 4,44 der abhängige Anteil. Ist diese Auffassung richtig, so würde auch hieraus hervorgehen, daß meine älteren Versuche über die Struktur der  $\gamma$ -Strahlen durch diese „Campbellschen Schwankungen“ nicht wesentlich beeinflußt sind, was ich früher schon aus den Versuchen mit verschiedenem Materiale der Ionisierungskammer zu schließen versucht hatte.

§ 14. Zum Schlusse seien noch einige Daten der Versuchsanordnung gegeben:

Schwingungsdauer der Elektrometernadel (ganze Periode) variiert zwischen 38 und 40".

Dämpfungsverhältnis der Elektrometernadel 4,9.

Bronswiderstand, bei den Versuchen der Tab. 6 gemessen, etwa  $9,2 \cdot 10^{10}$  Ohm.

Gesamtstrom bei den Versuchen der Tab. 6 (Schaltung: A und B gleiches Potential) etwa  $1,6 \cdot 10^{-11}$  Amp.

§ 15. Das Resultat der vorliegenden Versuche, durch die man sozusagen den Weg eines  $\gamma$ -Impulses verfolgen kann, ist folgendes: In zwei genügend voneinander geschützten Gasräumen sind die durch dieselbe  $\gamma$ -Strahlungsquelle hervorgerufenen Ionisationsprozesse teilweise miteinander gekoppelt,

1) Normann Campbell, Physik. Zeitschr. 11. p. 826. 1910.

sowohl wenn die Räume hintereinander, längs der Fortpflanzungsrichtung der  $\gamma$ -Strahlen, als auch wenn sie unter bestimmten Bedingungen<sup>1)</sup> quer dazu angeordnet sind. Diese Ergebnisse sollen im folgenden kurz der longitudinale und der transversale Effekt genannt werden. Es scheint mir hieraus zu folgen, daß bei dem Strahlungsanteil, der die abhängige Schwankung hervorbringt, ein einzelner  $\gamma$ -Impuls bei *mehr* als einem Ionisationsprozesse mitwirken muß, oder vielleicht, daß ein einzelner  $\gamma$ -Impuls *mehr als einen* sekundären  $\beta$ -Strahl auslösen kann. Im besonderen wäre der longitudinale Effekt vielleicht dadurch zu erklären, daß ein  $\gamma$ -Impuls an verschiedenen Stellen seiner Bahn zur Ionisation beitragen kann, ohne seine ganze Energie ausgegeben zu haben. Der transversale Effekt erklärte sich, wenn man annehmen wollte, daß bei einem Elementarprozesse der  $\gamma$ -Strahlaussendung die Ausdehnung des mit Energie gefüllten Volumens, senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Energie, *nicht* klein ist gegenüber den Abmessungen der verwandten Ionisierungskammern. Es wäre aber auch möglich, daß sich der transversale Effekt zum Teil auf den longitudinalen zurückführen läßt, indem man berücksichtigt, daß die verwandte Ra-Strahlungsquelle nicht vollkommen punktförmig war und ferner, daß sie vielleicht nicht ganz genau in der Ebene der Elektrometerplatte lag.

Jedenfalls scheint mir die Theorie von Bragg<sup>2)</sup> über den Ionisierungsprozeß durch  $\gamma$ -Strahlen, wenigstens in ihrer jetzigen Form, nicht ohne weiteres imstande zu sein, meine Versuche erklären zu können.<sup>3)</sup> Denn Bragg nimmt an, daß eine „ $\gamma$ -Korpuskel“ immer nur *einen* sekundären  $\beta$ -Strahl gleichzeitig auslösen kann, der dann seinerseits ionisierend wirkt. Bragg tut dieses, um der Tatsache gerecht zu werden, daß die Geschwindigkeit der durch  $\gamma$ -Strahlen von Ra ausgelösten sekundären  $\beta$ -Strahlen nahezu unabhängig von dem Material des sekundär strahlenden Körpers und von der Intensität der

1) Der Raumwinkel, unter dem die Öffnung der Ionisierungskammer von der Strahlungsquelle aus erscheint, verhältnismäßig klein gegen den Raumwinkel  $4\pi$ .

2) Z. B. W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) 20. p. 385. 1910.

3) Darauf, daß auch die Versuche von C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 85. p. 285. 1911, nicht beweisend für die Bragg'sche Theorie sind, habe ich an anderer Stelle hingewiesen. Physik. Zeitschr. 1. c.



Strahlungsquelle<sup>1)</sup>, und nahe von derselben Größenordnung wie die schnellsten  $\beta$ -Strahlen von Ra gefunden wurde.

Es gäbe allerdings einen Weg, um meine Versuche mit der Braggschen Theorie in Einklang zu bringen. Das wäre anzunehmen, was nach Bragg wohl möglich ist, daß beim Auftreffen der sekundären  $\beta$ -Strahlen auf die trennende Elektrometerplatte sich diese in  $\gamma$ -Strahlen verwandeln, durch die Platte als  $\gamma$ -Strahlen hindurchgehen, und auf der anderen Seite sich wieder in  $\beta$ -Strahlen transformieren. Während sich so der longitudinale Effekt einfach erklären ließe, müßte man für den transversalen Effekt noch eine starke Streuung der Strahlung hinzunehmen.<sup>2)</sup> Neuerdings ist nun zwar von Gray<sup>3)</sup> eine derartige Umwandlung von  $\beta$ -Strahlen in  $\gamma$ -Strahlen bei RaE nachgewiesen worden<sup>4)</sup>, doch scheint mir zweifelhaft, ob man auf diese Art die gefundene Koppelung quantitativ widerklären können.

Die „Lichtquantentheorie“ der  $\gamma$ -Strahlen in ihrer einfachsten Form scheint auch mit meinen Versuchen nicht in Einklang zu stehen, denn es würde wohl schwer sein, daraus den transversalen Effekt abzuleiten.

Die einfachste Erklärung wäre wohl die Theorie der  $\gamma$ -Strahlen von Sommerfeld<sup>5)</sup> als richtig vorauszusetzen, denn aus dieser würde sich der transversale sowie der longitudinale Effekt ohne weiteres ergeben, ob auch quantitativ, mag dahingestellt bleiben.<sup>6)</sup> Ich verhehle mir aber nicht, daß dann eine große Schwierigkeit darin besteht, zu erklären, woher die sekundären  $\beta$ -Strahlen ihre große Energie nehmen. Will man diese nicht nach einer früheren Hypothese von Wien<sup>7)</sup> aus der inneren

1) H. W. Bragg u. J. P. V. Madsen, Phil. Mag. (6) 16. p. 918. 1908. Übrigens findet P. D. Innes (Proc. Roy. Soc. A. 79. p. 442. 1907), daß die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen ausgelösten sekundären  $\beta$ -Strahlen von dem Materiale des sekundär strahlenden Körpers abhängt. Ebenso Cooksey, Sill. Journ. (4) 24. p. 284. 1907.

2) Hierauf hat mich Hr. J. Stark gütigst aufmerksam gemacht.

3) J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. A. 85. p. 131. 1911.

4) Bei RaC ist das aber nach den übereinstimmenden Versuchen von H. Starke, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 267. 1908, und von Davisson, Phys. Rev. 28. p. 469. 1909, nicht merkbar der Fall.

5) A. Sommerfeld, Münchener Akad. d. Wiss. 41. p. 1. 1911.

6) Eine theoretische Untersuchung hierüber ist wie ich höre bei Hrn. Sommerfeld in Vorbereitung.

7) W. Wien, Ann. d. Phys. 18. p. 991. 1905.

Energie der Atome decken, so muß man annehmen, daß die emittierenden Gebilde (kurz „Resonatoren“) aus einer Reihe verschiedener über sie hingehender  $\gamma$ -Impulse die nötige Energie akkumulieren. Die hier vorhandenen Schwierigkeiten überwindet vielleicht eine ähnliche Theorie, wie sie kürzlich Sommerfeld<sup>1)</sup> für den lichtelektrischen Effekt gegeben hat.

Im ganzen dürften meine Schwankungsmessungen zeigen, daß die  $\gamma$ -Strahlen weder rein isotrop sein können (frühere Arbeit) noch räumlich rein anisotrop (vorliegende Arbeit), sondern daß sie einen gewissen partiell-anisotropen Charakter besitzen müssen, etwa so, wie es nach Sommerfeld elektromagnetisch zu erwarten wäre.<sup>2)</sup>

Diese Arbeit wurde in den Räumen des physikalischen Instituts der technischen Hochschule Aachen unter teilweiser Benützung der Mittel desselben ausgeführt.

Aachen, Dezember 1911.

1) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 12. p. 1057. 1911.

2) Die erforderliche partielle Anisotropie kann man sich allerdings, außer durch die Sommerfeldschen Emissionskegel auch etwa so vorstellen (Hr. Sommerfeld war so freundlich, mich hierauf aufmerksam zu machen): Nach der Auffassung von Barkla und der von Stark (Physik. Zeitschr. 10. p. 579 u. 902. 1909) besteht die von einer Antikathode ausgehende Röntgenstrahlung einmal aus einem Fluoreszenzbestandteil, der unpolarisiert ist und der nach allen Richtungen hin gleichmäßig intensiv ausgestrahlt wird, dann aus einem Bremsanteil, der polarisiert, und der nach Stark lichtquantenartig konstituiert, nach Sommerfeld (l. c.) aber teilweise anisotrop ist. Dehnt man diese Auffassung auch auf die  $\gamma$ -Strahlen aus, so könnte man vielleicht den transversalen und longitudinalen Effekt auf den isotropen Fluoreszenzanteil zurückführen, ohne dann auf eine räumliche Ausdehnung des zweiten „polarisierten“) Strahlungsanteils schließen zu können. Diesem zweiten Bestandteil könnte man dann, ohne mit den Schwankungsmessungen in Widerspruch zu geraten, reine Quanten- oder Korpuskularstruktur zuschreiben, und es ließe sich die Größe der beobachteten Schwankung erklären durch eine geeignete Annahme über das Verhältnis des isotropen und dieses zweiten eventuell rein isotropen Anteiles.

Da aber aus meinen früheren Versuchen bei großem Öffnungswinkel für das Verhältnis des anisotropen zum isotropen Strahlenanteil eine ganz andere Zahl folgen würde als aus den vorliegenden Messungen bei kleinem Öffnungswinkel, so wird die hier auseinandergesetzte Erklärungsmöglichkeit wenig wahrscheinlich gemacht.

(Eingegangen 28. Dezember 1911.)

**5. Findet im Quecksilber-Vakuumlichtbogen ein elektrischer Massentransport statt und tritt an der Hg-Anode ein von der Stromdichte und dem Anodenfalle abhängiger Reaktionsdruck auf?**

*Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. A. Perot:  
„Sur la luminescence de l'arc au mercure dans  
le vide“; <sup>1)</sup>  
von W. Matthies.*

§ 1. Hr. A. Perot gelangt auf Grund leider nicht ausführlich mitgeteilter Versuche zu dem Ergebnis, daß im Quecksilber-Vakuumlichtbogen unabhängig von jeder Verdampfung ein rein elektrischer Transport von positiv geladenen Hg-Atomen von der Anode zur Kathode stattfindet. Er stellt durch direkte Messung fest, daß pro Coulomb eine Masse von der Größenordnung eines Milligramms (0,86 mg) zur Kathode befördert wird und nimmt an, daß die wirkliche Massenzunahme daselbst die dem Faradayschen Gesetz entsprechende sein würde, falls nicht gleichzeitig eine durch einfache Verdampfung an der Kathode auftretende Abnahme vorhanden wäre. Unter Berücksichtigung aller von ihm ausgeführten Versuche glaubt er zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die positiven Quecksilberionen einwertig sind, jedes Hg-Atom also ein elektrisches Elementarquantum abgegeben hat und diese Ionen die Träger des Lichtbogenstromes sind.

Ist diese Vorstellung zutreffend, dann folgt mit Notwendigkeit, daß an der Anode ein Reaktionsdruck auftreten muß, falls die Hg-Ionen aus dem anodischen Quecksilber durch die dort vorhandene elektrische Kraft ausgetrieben werden. Dieser Reaktionsdruck muß ceteris paribus der Stromdichte direkt, dem Querschnitt der Quecksilberanodenfläche umgekehrt pro-

1) A. Perot, Journ. d. Phys. (5) p. 609—626. August 1911.

portional sein, wenn die Stromdichte an der Anode als räumlich konstant angesehen werden darf, eine Annahme, die wohl bei tiefen Dampfdichten des Hg-Dampfes zulässig ist. Bei höheren Dampfdichten füllt die anodische Strombasis bekanntlich nicht mehr die Anodenfläche in einem zylindrischen Entladungsraume aus.

Aus der Messung dieses Reaktionsdruckes, der Stromdichte und des an der Anode vorhandenen Potentialsprunges würde sich in höchst einfacher Weise die Austrittsarbeit eines Elektrons aus einem Hg-Atom oder unmittelbar die Austrittsarbeit eines positiven Hg-Ions aus einer Hg-Oberfläche berechnen lassen.

Bezeichnet  $A$  den Anodenfall in Volt,  $\mu$  die Masse eines Hg-Atoms in Gramm,  $\epsilon$  das elektrische Elementarquantum in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten,  $d\varphi$  die Austrittsarbeit in Volt,  $\rho$  die Stromdichte in Ampere pro  $[\text{cm}]^2$ , dann berechnet sich in bekannter Weise der Reaktionsdruck  $\Delta p$  in mm Hg zu:

$$\Delta p = 1,84 \cdot 10^5 \rho \left[ \frac{\mu}{\epsilon} (A - d\varphi) \right]^{1/2}.$$

Hr. Perot berechnet nach dieser Formel für einen Anodenfall von 10 Volt und eine Stromdichte von  $4/1,28 \text{ Amp./cm}^2$  einen Druck von

1,6 mm Hg

an der Anode. Eine rückwärtige Rechnung ergibt, daß diesem Wert eine Austrittsarbeit von ca. 2 Volt zugrunde gelegt ist, während nach den Messungen von Richardson<sup>1)</sup> und Jentsch<sup>2)</sup> diese im allgemeinen sich etwas größer ergibt.

Die direkte Messung des Reaktionsdruckes lieferte einen Wert von

1,8 mm Hg.

Aus der sehr nahen Übereinstimmung dieser beiden Werte wird

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. 20. p. 173. 1910; O. W. Richardson u. H. E. Cooke, Phil. Mag. 21. p. 464. 1911.

2) F. Jentsch, Verhdlg. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. p. 398. 1908; Ann. d. Phys. 27. p. 129. 1908; A. Wehnelt u. F. Jentsch, Ann. d. Phys. 28. p. 537. 1909.

auf die Richtigkeit der Vorstellungen über den Mechanismus des Hg-Lichtbogenstromes geschlossen. Im Anschluß an dieses Ergebnis wird im Zusammenhang mit optischen Messungen über die Geschwindigkeit der Träger der Lumineszenz eine Theorie des Leuchtens im Hg-Bogen entwickelt. Die Folgerungen dieser Theorie, im speziellen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Träger der Lumineszenz von der Dampfdichte, wird innerhalb der Fehlergrenzen der Messung in Übereinstimmung mit den aus dem Dopplereffekt mit Hilfe des Fabry-Perotschen Interferentialrefraktometers gemessenen Werten gefunden.

Man erkennt, daß die Perotschen Vorstellungen über den Hg-Lichtbogen im gewissen Gegensatze zu den bisher benutzten stehen. Nach ihm spielen sich die den Lichtbogenstrom bedingenden Vorgänge an der Anode ab, während man sonst allgemein die Vorgänge an der Kathode als für die Existenz des Lichtbogens maßgebend hält.

Da vom Verfasser früher schon mehrfach Versuche zum Nachweise eines elektrischen Massentransportes im Hg-Bogen mit negativem Erfolge ausgeführt worden sind, schien eine erneute genaue Untersuchung zur Aufklärung der Diskrepanz gegenüber den erwähnten Perotschen Resultaten am Platze. Die Mitteilung dieser Ergebnisse dürfte insofern wohl ein etwas allgemeineres Interesse haben, als in letzter Zeit von anderer Seite gleichfalls Versuche zur Aufklärung des Mechanismus des Stromes im Hg-Bogen angestellt worden sind.<sup>1)</sup> Soweit dem Verfasser bekannt, liegen über den in der vorliegenden Arbeit in Frage kommenden Gegenstand bisher keine genauen Untersuchungen vor.

§ 2. Im folgenden werden zunächst die Resultate der neuerdings angestellten Versuche zur Bestimmung eines elektrischen Massentransportes im Hg-Bogen mitgeteilt. Der Lichtbogen wurde in U-förmigen Röhren von kreisförmigem Querschnitt der in Fig. 1 dargestellten Form erzeugt. Die Herstellung geschah in der üblichen Weise; sie wurden erst nach mehrstündigem Brennen des Lichtbogens von der Pumpe abgeschmolzen, so daß sämtliche Gasreste von der Glaswand und aus dem Elektrodenquecksilber entfernt waren. Das in

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 36. p. 187. 1911.

den Röhren vorhandene Vakuum bei Zimmertemperatur war ein so vorzügliches, daß es ohne Erwärmung unmöglich war, Entladungen eines großen Induktoriums hindurchzuschicken. Die vertikal stehenden Schenkel enthielten mit Flußsäure eingezätzte feine Bezugsmarken und waren vorher durch Auswiegen mit Quecksilber kalibriert worden.

Um die an den Elektroden auftretende Verdampfung möglichst klein zu machen, wurde einerseits die Wärmekapazität

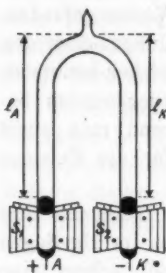


Fig. 1.

der Elektroden und deren strahlende Oberfläche durch Anbringung von kupfernen Strahlrippen nach Art der Küchschenschen Quarzglaslampenkühler *S* möglichst vergrößert, andererseits das ganze Rohr mit Hilfe fließenden Wassers stark gekühlt. Letztere Maßnahme bewirkt, daß der Dampfdruck im Bogen sehr klein bleibt und falls die vom Lichtbogen selbst erfüllten Schenkelanteile lang genug sind, daß das noch mit der Zeit verdampfende Quecksilber sich sehr bald oberhalb der Elektroden an den gekühlten Rohrwänden kondensiert, bevor es Zeit hat, vom einen

Schenkel zum anderen zu gelangen. Als Wasserbehälter dienten große Akkumulatoren- oder zylindrische Luftpumpenrezipienten von ca. 30 cm Durchmesser. Da mit Leitungswasser gekühlt wurde, mußte eine der Lichtbogenleitungen sorgfältig isoliert werden.

Der Stand des Quecksilbers in den Schenkeln wurde mit Hilfe eines Fuessschen Kathetometers durch Messung gegen eine der eingezätzten Marken bestimmt. Eingestellt wurde auf die Berührungskurve des Quecksilbers mit dem Glase. Für eine scharfe Einstellung ist größte Reinheit des Quecksilbers sowohl als vor allem auch der Glaswand durchaus notwendig. Der Bogen brennt an der Anode unter reinen Verhältnissen sehr ruhig, so daß die Niveaudifferenz gegen die feste Marke bis auf  $\pm 0,05$  mm genau ermittelt werden kann. Da die Messung an der Kathode wegen der Bewegung der Hg-Oberfläche mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde, was für die vorliegende Untersuchung völlig ausreicht, nur die Verschiebung der Anodenoberfläche ermittelt.

Der der städtischen Zentrale entnommene Strom von 220 Volt Spannung wurde durch geeignete Rheostaten auf 0,5 Proz. konstant gehalten.

Um eine Kontrolle über die Konstanz der Dampfdichte im Bogen zu bekommen, wurde stets die Klemmspannung am Bogen mit Hilfe eines Präzisionsinstrumentes bestimmt.

Die Zündung des Bogens geschah durch Kippen des Rohres.

Zur Untersuchung des etwaigen Einflusses der verschiedenen Dimensionen des Lichtbogensystems auf die in Frage stehenden Vorgänge wurden Messungen an drei Röhren vorgenommen, bei denen Länge, Querschnitt und Wärmekapazität der Quecksilber-electroden erheblich voneinander abweichen.

§ 3. In den folgenden Tabellen, welche die Hauptmeß-ergebnisse enthalten, bedeutet:

$i$  Stromstärke in Ampere.

$V$  Klemmspannung in Volt.

$\Delta V/\Delta x$  Mittelwert des Gradienten im Bogen in Volt/cm.

$L$  Länge des Lichtbogens.

$l_A$  Länge des anodischen Teiles des Lichtbogens, d. h. Strecke von der Anodenfläche bis zum höchsten Punkt des Rohres.

$l_K$  Länge des entsprechenden kathodischen Teiles.

$Q$  Mittelwert des Querschnittes des Rohres an der Anode.

$W_A$  Wärmekapazität der Anode.

$W_K$  Wärmekapazität der Kathode.

$Z$  Zeit in Minuten nach Zündung des Bogens.

$\Delta A$  Verschiebung der Anodenoberfläche gegen die feste Marke zur Zeit  $Z$ .

$t$  Temperatur des Kühlwassers.

Die zweite Kolonne der Tabellen enthält die kathetometrisch gemessenen Werte von  $\Delta A$ ; in Kolonne 3 und 4 sind die entsprechenden Zahlen eingetragen, die nach der Perotschen Vorstellung zu erwarten sind, falls entweder das positive Hg-Ion als ein- oder zweiwertig angenommen wird.<sup>1)</sup>

1) G. van Dijk, Ann. d. Phys. 19. p. 249. 1906.

## Rohr I.

$L = 20,4 \text{ cm}$

$W_A = W_K = 14,2 \text{ g-Kal.}$

$i = 6 \text{ Amp.}$

$Q = 1,76 [\text{cm}]^2$

$t = 20^\circ \text{ C.}$

$V = 26,05 \text{ Volt}$

$l_A = 10,5 \text{ cm}$

$\Delta V/\Delta x = 0,64 \text{ Volt/cm}$

$l_K = 9,9 \text{ ,,}$

Tabelle Ia.

Z	$\Delta A$		
	beobachtet	berechnet Hg-Ion einwertig	berechnet Hg-Ion zweiwertig
33 Min.	1,35 mm	10,3 mm	5,15 mm
44 „	1,50 „	13,75 „	6,87 „
54,5 „	1,50 „	17,08 „	8,54 „
125,0 „	1,45 „	39,1 „	19,55 „
164,0 „	1,50 „	51,2 „	25,60 „

Tabelle Ib.

$l_A = 13,1 \text{ cm}$

$W_A = 10,2 \text{ g-Kal.}$

$i = 7 \text{ Amp.}$

$l_K = 7,3 \text{ ,,}$

$W_K = 18,2 \text{ ,,}$

$t = 25^\circ \text{ C.}$

Z	$\Delta A$		
	beobachtet	berechnet Hg-Ion einwertig	berechnet Hg-Ion zweiwertig
6 Min.	1,5 mm	2,2 mm	1,1 mm
11 „	1,5 „	4,03 „	2,015 „
16 „	2,0 „	5,85 „	2,92 „
21 „	1,5 „	7,7 „	3,85 „
26 „	1,7 „	9,5 „	4,75 „
32 „	1,7 „	11,7 „	5,85 „
37 „	2,0 „	13,5 „	6,75 „
41 „	1,7 „	15,0 „	7,5 „

## Rohr II.

$L = 25,8 \text{ cm}$

$W_A = 9,6 \text{ g-Kal.}$

$i = 8 \text{ Amp.}$

$Q = 1,73 [\text{cm}]^2$

$W_K = 11,7 \text{ ,,}$

$V = 28,1 \text{ Volt}$

$l_A = 12,7 \text{ cm}$

$t = 18^\circ \text{ C.}$

$\Delta V/\Delta x = 0,58 \text{ Volt/cm}$

$l_K = 13,1 \text{ ,,}$



Tabelle II.

Z	$\Delta A$		
	beobachtet	berechnet Hg-Ion einwertig	berechnet Hg-Ion zweiwertig
a) 10 Min.	0,8 mm	4,27 mm	2,13 mm
20 "	1,0 "	8,54 "	4,27 "
25 "	1,2 "	10,66 "	5,33 "
40 "	1,0 "	17,08 "	8,54 "
55 "	1,1 "	23,48 "	11,74 "
60 "	1,0 "	25,61 "	12,81 "
b) 32 "	0,5 "	13,7 "	6,85 "
60 "	1,0 "	25,62 "	12,81 "
105 "	1,0 "	40,0 "	20,0 "
128 "	1,1 "	48,7 "	24,35 "

## Rohr III.

 $L = 67 \text{ cm}$  $W_A = 15,4 \text{ g-Kal.}$  $i = 8 \text{ Amp.}$  $Q = 1,60 [\text{cm}]^3$  $W_K = 16,0 \text{ "}$  $V = 48,5 \text{ Volt}$  $l_A = 34 \text{ cm}$  $t = 15^\circ \text{ C.}$  $\Delta V/\Delta x = 0,53 \text{ Volt/cm}$  $l_K = 33 \text{ cm}$ 

Der dunkle Raum über der Kathode hatte eine mittlere Ausdehnung von 2,2 cm.

Tabelle III.

Z	$\Delta A$		
	beobachtet	berechnet Hg-Ion einwertig	berechnet Hg-Ion zweiwertig
5 Min.	0,35 mm	2,30 mm	1,15 mm
11 "	0,21 "	5,05 "	2,52 "
18 "	1,1 "	8,28 "	4,14 "
34 "	1,5 "	15,6 "	7,8 "
44 "	1,3 "	20,2 "	10,1 "
47 "	1,6 "	21,6 "	10,8 "
54 "	1,6 "	24,8 "	12,4 "
66 "	1,6 "	30,4 "	15,2 "
76 "	1,3 "	35,0 "	17,5 "
91 "	1,3 "	41,8 "	20,9 "
107 "	1,3 "	49,1 "	24,5 "
127 "	1,4 "	53,3 "	26,65 "
144 "	1,2 "	66,0 "	33,0 "
166,5 "	1,4 "	76,0 "	38,1 "
188,1 "	1,3 "	86,4 "	43,2 "
195,1 "	1,3 "	99,75 "	49,87 "
241,1 "	1,4 "	111,2 "	55,6 "

Bei konstanter Temperatur des Kühlraumes blieb die Dampfdichte im Rohr während der Versuchsdauer praktisch vollkommen konstant, was aus der Konstanz der Klemmspannung geschlossen wurde, deren Schwankung immer unter 1 Proz. blieb. Selbstverständlich bezieht sich diese Angabe auf den stationären Zustand, der meist schon wenige Minuten nach dem Zünden des Bogens erreicht wurde. Wird allerdings nicht für vollkommene Gasfreiheit des Elektrodenquecksilbers gesorgt, so ist eine derartige Konstanz der Klemmspannung über eine Zeit von mehreren Stunden nicht zu erreichen.

Aus den Tab. I—III geht hervor, daß in der ersten Zeit nach dem Zünden des Bogens eine kleine Abnahme des anodischen Quecksilbers stattfindet; diese Abnahme ist auf die an der Anode unvermeidlich auftretende Verdampfung zurückzuführen. Das verdampfende Quecksilber kondensiert sich aber bei genügender Kühlung sehr bald an den Glaswänden des Leuchtrohrs; ist die Größe der sich abscheidenden Tröpfchen eine genügende geworden, dann fallen sie zur Anode zurück. Wird daher der Stand des Anodenniveaus unmittelbar nach dem Zünden der Lampe fixiert, so muß zunächst eine geringe zeitliche Abnahme wegen der Verdampfung eintreten. Da das kondensierte Quecksilber aber allmählich zurückfließt, so tritt bei ausreichender Kühlung ein stationärer Zustand ein. Die Zeit, die zum Eintritt dieses stationären Zustandes erforderlich ist, hängt natürlich von den Temperaturverhältnissen, den Dimensionen des Systems, der Lichtbogenstromstärke usw. ab.

Alle aufgenommenen Zahlenreihen einschließlich der nicht mitgeteilten lassen nun deutlich den Eintritt eines solchen Zustandes erkennen. Der Stand des Anodenniveaus wird von der Zeit unabhängig, er schwankt um einen mittleren Wert. Die Differenz dieses Standes gegen den ursprünglichen, bei den verschiedenen Röhren um 1,5 mm herumliegend, gibt ein Maß für die an den Wänden haftende, gerade in Bewegung befindliche Quecksilbermasse.

Aus Tab. III folgt, daß praktisch nach ca. 18 Minuten der stationäre Zustand erreicht wird. Der mittlere Stand der Anodenoberfläche gegenüber demjenigen unmittelbar nach der Zündung ergibt sich als Mittelwert von 15 Beobachtungen zu:

1,37 (4) mm.

Beziehen wir auf diesen Stand als Nullpunkt, dann läßt sich aus der Messung das folgende Resultat abstrahieren. Falls überhaupt ein elektrischer Massentransport von der Anode zur Kathode im Hg-Lichtbogen vorhanden ist, muß dieser erheblich kleiner als  $\frac{1}{1000}$  des von Hrn. Perot angenommenen Wertes sein. Von einer auch nur angenäherten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes kann also nicht die Rede sein. Ein positiver Konvektionsstrom kommt also praktisch im Hg-Lichtbogen für den Elektrizitätstransport nicht in Frage.<sup>1)</sup> Hiermit ist natürlich in keiner Weise die Existenz von freien positiven Hg-Ionen im Bogen ausgeschlossen.

§ 4. Man könnte vielleicht folgenden Einwand gegen die Beweiskraft der oben mitgeteilten Versuche erheben, daß nämlich in den vorliegenden Fällen gleichzeitig mit der durch den elektrischen Massentransport bewirkten Abnahme des Anodenniveaus eine Kondensation von Quecksilber an der Anode parallel geht, derart, daß beide Vorgänge einander gerade das Gleichgewicht halten. Dieser Einwand ist aber aus zwei Gründen hinfällig.

Erstens weil die Versuche in Röhren von den verschiedensten Dimensionen zu dem gleichen quantitativen Ergebnis führen und zweitens, weil direkt mit Hilfe eines Thermoelementes ausgeführte Temperaturmessungen unter allen Umständen die Tatsache ergeben, daß an der Anodenoberfläche die höchste Temperatur des ganzen Entladungssystems herrscht. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten der entsprechenden Messungen, die schon vor längerer Zeit von Herrn Arons anlässlich anderer Untersuchungen ausgeführt worden sind.<sup>2)</sup>

§ 5. Abgesehen von dem vorliegenden experimentellen Beweis der Unrichtigkeit der Perotschen Vorstellung folgt auch aus einer anderen bekannten Tatsache die Unzulänglichkeit derselben. Beim Quecksilberbogen ist nämlich die Beschaffenheit der Anode ganz nebensächlich; sie kann bekanntlich aus jedem beliebigen leitenden Material bestehen, ohne daß die Vorgänge im Bogen selbst verändert werden. Der

1) Vgl. A. Wehnelt u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 444. 1910.

2) L. Arons, Wied. Ann. 58. p. 73. 1896.

Anodenfall hängt allerdings vom Charakter des Metalles ab. (Er ist z. B. gegen Quecksilber nach Arons<sup>1)</sup> ca. 7,5 Volt, gegen Eisen nach Wills<sup>2)</sup> und dem Verfasser<sup>3)</sup> ca. 4,00 Volt bei Stromstärken von 3—4 Ampere.)

Nehmen wir also den Fall an, daß die Anode eine Eisen-elektrode ist und der Querschnitt des Lichtbogenrohres gerade 1 [cm]<sup>2</sup> betrage. Wir machen den Abstand zwischen Kathode und Anode so groß, daß das an der Kathode durch die dort produzierte Stromwärme verdampfende Quecksilber sich sehr bald und möglichst vollständig an den stark gekühlten Gefäßwänden kondensiert. Es gelingt auf diese Weise leicht, in der Nähe der Anode den Dampfdruck des Quecksilbers unterhalb von  $\frac{1}{10}$  mm Hg zu halten. (Herr Perot mißt direkt den Druck im Rohre bei einigen Versuchen zu  $\frac{2}{100}$  mm Hg!) Die Stromstärke beträgt wie bei den mitgeteilten Versuchen im Rohre III ca. 8 Ampere. Nehmen wir mit Hrn. Perot an, daß der Lichtbogenstrom von positiven, einwertigen Hg-Ionen getragen wird, dann würde dies bedeuten, daß pro Sekunde eine Quecksilbermasse von:

$$8 \times 1,118 \frac{200}{107,9} 10^{-3} \text{ g} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

von der Anode fortgeschafft würde. Damit keine Verarmung an Hg-Ionen auftritt, der Strom nicht unterbrochen wird, nimmt Hr. Perot an, daß dauernd Hg-Ionen aus der Quecksilberanodenfläche austreten. Da nach unserer Annahme die Anode aus Eisen besteht, ist also notwendig, daß von der Kathode aus, dem Ionenstrom entgegen, eine der obigen Masse entsprechende Menge Quecksilberdampfes nachströmt.

Da nun der Druck des Hg-Dampfes nach direkter Messung kleiner als  $\frac{1}{10}$  mm Hg sein kann, ohne daß der Bogen verlöscht, so folgt, daß in der Volumeneinheit im Rohre

$$\frac{200}{28,9} \frac{1}{10} \frac{1}{760} \cdot 1,293 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

Quecksilber vorhanden wäre, falls der Dampf eine mittlere Temperatur von 0° hätte. Daraus, daß im Bogen bei 8 Amp.

1) L. Arons, l. c.

2) R. L. Wills, l. c.

3) W. Matthies, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12. p. 52. 1911.

sehr feine Platiniridiumdrähtchen leicht wegschmelzen<sup>1)</sup> folgt, daß die Temperatur des Hg-Dampfes im Bogen über 2000° C liegen, die Dichte des Dampfes mithin geringer als:

$$1,18 \frac{273}{2273} 10^{-6} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$$

sein muß. Damit demnach keine Verarmung an Hg-Ionen an der Anode eintritt, müßte das Quecksilber mit einer mittleren Geschwindigkeit von:

$$\frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{1,41 \cdot 10^{-7}} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$$

von der Kathode aus ins Vakuum fliegen.

Bekanntlich ist aber die Grenzgeschwindigkeit eines ins Vakuum tretenden Dampfstrahles die Schallgeschwindigkeit unter den vorhandenen Temperaturverhältnissen. Nach den Untersuchungen von Kundt u. Warburg<sup>2)</sup> ist nun diese Geschwindigkeit für 0° C ca. 137 m/sec; bei 2273° abs. Temperatur würde sie demnach:

$$137 \sqrt{\frac{2273}{273}} = 3,95 \cdot 10^2 \text{ m/sec oder } 3,95 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$$

betragen. Die zur Erhaltung des Stromes erforderliche Geschwindigkeit des Hg-Dampfes würde nach der Perotschen Vorstellung also das

ca. 3,0 fache

der möglichen Geschwindigkeit betragen müssen. Selbst wenn angenommen wird, daß die Temperatur im Mittel nicht wesentlich über Zimmertemperatur im Bogen läge, würde, wie die vorstehende Rechnung zeigt, ein qualitativ gleiches Ergebnis folgen.

Die Geschwindigkeit müßte ca. 1,03 mal größer sein, als sie tatsächlich in der Grenze werden kann. Andererseits folgt, daß bei höheren Temperaturen als 2273° abs. das Verhältnis nur noch ungünstiger wird, da die Dichte umgekehrt mit der absoluten Temperatur abnimmt, während die Grenzgeschwindigkeit nur mit der Quadratwurzel aus jener zunimmt. Im übrigen steht nach allen bisherigen Erfahrungen außer Zweifel, daß

1) Vgl. L. Arons, l. c. u. R. Küch u. T. Retschinski, Ann. d. Phys. 22. p. 595. 1907.

2) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 157. p. 353. 1876.

noch Ströme von sehr viel größerer Intensität als solche von 8 Amp. im Hg-Lichtbogen sehr geringer Dichte möglich sind.

Sollte die Existenz einer Grenzgeschwindigkeit bei einem stationären, in das Vakuum eintretenden Dampfstrahle als nicht genügend experimentell und theoretisch fundiert angesehen werden, so wird damit nichts am Charakter der vorstehenden Überschlagsrechnung geändert. Es würde dann aus der Perotschen Annahme zu folgern sein, daß der Dampfstrom eine größere mittlere Geschwindigkeit als die Dampfmoleküle selbst haben müßte, falls die Grundlagen der kinetischen Gastheorie als zutreffend betrachtet werden dürfen!

Daß die durchgeführte Rechnung von einigermaßen zutreffenden Voraussetzungen über den Druck im Rohre ausgeht, muß aus den folgenden direkten Beobachtungen geschlossen werden.

1. Das Lichtbogenrohr (III) war auf etwa halber Höhe des anodischen Teiles mit einem nahezu horizontal verlaufenden Ansatzrohr von ca.  $\frac{3}{4}$  [cm]<sup>2</sup> Querschnitt versehen; seine Länge betrug ca. 12 cm. Dieser Appendix war also sicher der kühlste Teil des Systems, so daß in ihm die stärkste Kondensation von Quecksilber eintreten mußte. Es wurde bei der Überschlagsrechnung ein Druck von  $\frac{1}{10}$  mm Hg in Ansatz gebracht. Nehmen wir an, daß der Dampf mit 137 m/sec ins Vakuum eintritt, dann hätte während der Versuchsdauer von 4 Stunden eine Quecksilbermasse von

ca. 170 g

in den Appendix strömen und sich dort kondensieren müssen. Die tatsächlich übergegangene Masse war sicher noch nicht  $\frac{1}{50}$  hiervon; denn es hatten sich nur einige wenige Hg-Kügelchen im ersten Teile des Ansatzrohres abgesetzt. Es folgt hieraus mit Notwendigkeit, daß die wahre Dichte des Hg-Dampfes im Bogen noch erheblich kleiner als angenommen gewesen sein muß, und die zur Aufrechterhaltung des Stromes notwendige Geschwindigkeit dementsprechend hätte größer sein müssen. (Bei 0° etwa das 50 fache der Schallgeschwindigkeit!)

2. Als weiteren Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer sehr geringen Dampfdichte im Bogen kann die Größe des dunklen Raumes über der Kathode angesehen werden; wie schon angegeben, hatte derselbe eine Höhe von ca. 2,2 cm.

3. Aus den Messungen von Hrn. Wills<sup>1)</sup> über die Abhängigkeit des Potentialgradienten im Hg-Bogen von der Stromstärke, der Dampfdichte und dem Rohrquerschnitt folgt für die im Rohre III gemessenen Werte des Potentialgradienten, daß der Dampfdruck jedenfalls unterhalb von 0,5 mm Hg gelegen haben muß. (Vgl. auch die direkten manometrischen Druckmessungen an der Anode § 9 d. Arbeit.)

§ 6. Wenn die von Hrn. Perot angegebene Fig. 2 (nachstehend direkt wiedergegeben), der wahren Gestalt der für die vorliegende Untersuchung benutzten Röhre entsprochen hat, glaube ich die sich aus ihr ergebenden abweichenden Resultate leicht folgendermaßen erklären zu können. Hr. Perot läßt den Bogen allerdings durch einen kugelförmigen Raum von ca. 10 cm Durchmesser hindurchgehen. Er nimmt an, daß dieser Ballon die kälteste Stelle des Entladungssystems ist, in ihm mithin der nicht geladene Quecksilberdampf vollständig kondensiert werden müßte. Da er nun tatsächlich eine Zunahme des kathodischen Quecksilbers beobachtet, schließt er, daß dieses nur durch den Strom selbst als positives Hg-Ion dorthin transportiert sein kann. Hierbei ist aber offenbar die folgende einfache Erklärungsmöglichkeit der Zunahme übersehen. Aus den für den Potentialgradienten mitgeteilten Zahlen folgt zunächst, falls der Bogen frei von Gasresten gewesen ist, daß die mittlere Temperatur im Bogen sehr beträchtlich war. Er gibt an, daß der Gradient bei 3,5 Ampere um den Wert von 1,3 Volt/cm geschwankt habe. Diesem Werte entspricht nach Wills ein Druck von über 30 mm Hg. Ich bin aber geneigt, anzunehmen, daß bei den Potentialmessungen, die Hr. Perot mitteilt, Versehen unterlaufen sind. Denn im Gegensatze zu allen früheren Beobachtern mißt er den Kathodenfall im Bogen zu ca. 1 Volt. Nach den Messungen von Arons<sup>2)</sup>, Pollak<sup>3)</sup>, Stark<sup>4)</sup>, v. Recklinghausen<sup>5)</sup>, sowie nach eigener jahrelanger Erfahrung ist der Kathodenfall von

1) R. L. Wills, Phys. Rev. 19. p. 65—88. 1904.

2) L. Arons, l. c.

3) Pollak, Ann d. Phys. (4) 19. p. 217. 1906.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. (4) 18. p. 213. 1905.

5) M. v. Recklinghausen, Elektr. Zeitschr. 25. p. 1102. 1904.

der Stromstärke usw. so gut wie unabhängig, und zwar liegt er stets eben oberhalb von 5 Volt (ca. 5,3).

Wenn vorausgesetzt wird, daß das Gesamtentladungspotential von 22 Volt sowie der Anodenfall von 10 Volt richtig gemessen wurden, dann würde, den Kathodenfall zu 5,3 Volt angenommen, der mittlere Gradient im Bogen

$$\text{ca. } 0,8 \text{ Volt/cm}$$

betragen haben. Diesem Werte würde ein Druck von ca. 25 mm Hg entsprechen. Hr. Perot gibt an, daß der Druck einige Millimeter betragen habe. Wie dem nun auch sei, jedenfalls muß im Kondensationsraume eine recht beträchtliche Temperatur geherrscht haben. Unmittelbar über der Kathode ist nun ein vertikal stehendes Rohr *E* (vgl. Fig. 2) mit der Abschmelzstelle angebracht gewesen. Dieses Rohr war aber

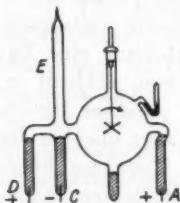


Fig. 2 (nach Perot).

sicher der kühlsche Teil des Entladungssystems. Es wirkte also als kräftiger Kondensator und da es direkt über dem Kathodenrohre stand, mußte das kondensierte Quecksilber notwendig in den katholischen Elektrodenschenkel abfließen. In der Funktion dieses kühlen Ansatzrohres scheint mir daher die nächstliegende Erklärung für den vorgetäuschten elektrischen Massentransport zu liegen. Ich bemerke noch ausdrücklich, daß es bei Anwendung eines über der Anode angebrachten Kühlrohres leicht gelingt, eine Massenzunahme an der Anode, dagegen eine Abnahme an der Kathode zu erhalten! Von der näheren Mitteilung dieser Versuche sehe ich ab.

§ 7. Aus den zuerst von Hittorf<sup>1)</sup> angestellten Versuchen über die Ionisation von Quecksilberdampf bei der Verdampfung folgt weiterhin die Unzulänglichkeit der eingangs aufgeführten Vorstellung über die Natur und den Ursprung der Träger des Hg-Lichtbogens. Wäre diese nämlich richtig, dann müßte mit Notwendigkeit eine im Vakuum befindliche, verdampfende, auf ein positives Potential von ca. 10 Volt über die Umgebung geladene Quecksilberelektrode starke Ionisation aufweisen. Die

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 598. 1879.



Untersuchung ergibt bekanntlich bei selbst sehr viel höherem Potential nicht die geringste Spur einer Ionisation der austretenden Hg-Atome.

§ 8. Endlich muß noch aus folgendem Versuch auf die Unhaltbarkeit der Perotschen Annahme geschlossen werden. Bringt man im Lichtbogen selbst eine Metallelektrode, etwa eine Platin- oder Eisensonde an, in einem mit dem Lichtbogenrohr in Verbindung stehenden, aber von der Entladung freien Ansatzrohre eine zweite Elektrode, so erhält man bekanntlich beim Anlegen einer Spannungsdifferenz an diese Elektroden eine so gut wie vollständig unipolare sekundäre unselbständige Strömung und zwar von gerade der entgegengesetzten Richtung, wie sie nach obiger Vorstellung zu erwarten wäre. Wären die positiven Hg-Ionen die Hauptträger der Entladung, dann müßte der Sekundärstrom erheblich stärker sein, wenn die im Lichtbogen angebrachte Elektrode gegenüber der im Vakuum befindlichen ein höheres positives Potential besitzt als bei umgekehrter Potentialverteilung. Die Untersuchung ergibt nun aber gerade die entgegengesetzte Erscheinung: Ist die in den Lichtbogen eintauchende Sonde Kathode des Sekundärstromes, dann ist die Stromstärke meist mehr als das 1000fache derjenigen, welche bei umgekehrter Stromrichtung erhalten wird. Wenn die außerhalb des Lichtbogens angebrachte Kathode weit vom Lichtbogen entfernt und vor einer direkten ultravioletten Strahlung geschützt ist, dann liegt die Intensität des positiven Konvektionsstromes meist unterhalb der galvanometrischen Meßbarkeit (unterhalb der Größenordnung von  $10^{-10}$  Amp.), während man bei umgekehrtem Spannungsabfalle von nur einigen wenigen Volt unter sonst gleichen Verhältnissen Ströme bis zu der Größenordnung eines Milliampères erhalten kann.

§ 9. Hr. Perot schließt mit vollem Recht aus dem Vorhandensein eines elektrischen Massentransportes von der Anode zur Kathode und dem Anodenfall auf das Auftreten eines Reaktionsdruckes an der Anode, wie schon in § 1 näher erläutert. Vom Verfasser wurden mit Entladungsröhren, deren Gestalt durch Fig. 3 schematisch wiedergegeben wird, eine Reihe von Versuchen zum Nachweise des von Hrn. Perot festgestellten Reaktionsdruckes ausgeführt. Die Röhren unterscheiden sich

von den bei den ersten Versuchen benutzten nur durch die angeschmolzene Kugel *C* und die Anordnung des anodischen Quecksilberbehälters. Die Kühlung des Systems erfolgte in genau der gleichen Weise wie vorher beschrieben. Die Anode *A* besitzt ein Ansatzrohr *M* von genau gleichem Querschnitt wie das Anodenrohr selbst; es verläuft letzterem in nahem Abstände von ca. 5 mm parallel und kommuniziert mit dem Raume *C*. Die Anordnung stellt in ähnlicher Weise wie bei

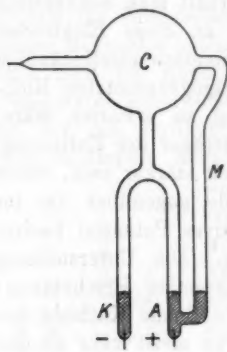


Fig. 3.

den von Hrn. Perot benutzten Röhren ein anodisches Hg-Manometer dar, in dem nämlich beide Schenkel *A* und *M* zum Teil mit Quecksilber angefüllt sind. Das Rohr *M* ist in Wirklichkeit sehr viel länger als in der Figur gezeichnet, um zu verhindern, daß ein Teil des Lichtbogens den Weg über *C* durch *M* zum anodischen Quecksilber nimmt. Die Dimensionen der zwei benutzten Röhren weichen etwas voneinander ab. Bei dem einen betrug der Querschnitt des anodischen Schenkels  $1,75 \text{ [cm]}^2$ , bei dem zweiten  $1,55 \text{ [cm]}^2$ . Die Längsdimensionen waren nahezu die gleichen wie bei

den Röhren I und II; der Durchmesser der Kugel *C* war ca. 12 cm.

Die Messungen an ihnen ergaben folgende Resultate:

1. Bei nicht gekühltem Rohre tritt bei *A* eine Niveaudpression gegenüber *M* ein, die nach dem Zünden des Bogens von nicht meßbar kleinen Werten allmählich auf Werte bis zu mehreren Millimetern anwächst.

Der erreichte Endwert hängt ab: erstens von der Temperatur der Umgebung von *A*; zweitens von der Stromstärke des Bogens; er nimmt natürlich mit beiden zu. Innerhalb gewisser Grenzen läßt sich durch passende Wahl entweder der Außentemperatur oder der Stromstärke jede Druckdifferenz beliebig herstellen.

2. Wird die Stromstärke zyklisch variiert, so erfolgt die Druckänderung mit ganz erheblicher Trägheit. Bei genügend

schneller zyklischer Änderung der Stromstärke läßt sich überhaupt keine Druckänderung wahrnehmen.

Bei den vom Verfasser benutzten Röhren mit Querschnitten, die in jedem Falle wesentlich größer als die von Hrn. Perot angewandten waren, kann von einer instantanen Änderung des Druckes mit der Stromstärke auch nicht im entferntesten gesprochen werden, im direkten Gegensatz zu den Ergebnissen von Hrn. Perot, welcher ausdrücklich behauptet: „on constate l'existence d'une surpression variable avec la densité du courant qui tient bien au phénomène électrique, car les variations de la pression suivent instantanément celles du courant“.

3. Bei stark gekühltem Rohre (Temperatur des fließenden Kühlraumes in unmittelbarer Nähe der Anode ca.  $14^{\circ}$  C.) ist bei einer Stromdichte von  $\frac{4}{1,55}$  Amp./cm<sup>2</sup> die Druckdifferenz zwischen *A* und *M* kleiner als 0,05 mm Hg, bei  $\frac{8}{1,55}$  Amp./cm<sup>2</sup> ca. 0,1 mm Hg; bei einer weiteren Steigerung auf  $\frac{12}{1,55}$  Amp./cm<sup>2</sup> erreicht sie einen stationären Wert von ca. 1,2 mm Hg. Bei Rückgang auf  $\frac{8}{1,55}$  Amp./cm<sup>2</sup> wird der Wert von 0,1 mm Hg nach Verlauf von ca. 1 Min. wieder erreicht. Von einer auch nur angenäherten Proportionalität zwischen Druckdifferenz und Stromstärke ist demnach keine Rede. Der bei 12 Amp. gemessene hohe Wert wird jedenfalls deswegen erreicht, weil die Anode wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Glaswand nicht mehr genügend gekühlt werden kann. Nach Hrn. Perot hätte man bei 7 Amp. eine Differenz von ca. 1,36, bei 8 Amp. mithin eine solche von ca. 2,72 mm Hg erwarten sollen. Die mit dem zweiten Rohre gewonnenen Resultate waren in vollkommener Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen. Es läßt sich also nach den Messungen des Verfassers kein Zusammenhang zwischen den elektrischen Vorgängen an der Anode und dem dort unter Umständen vorhandenen Druck erkennen. Dieser Druck ist vielmehr als einfacher Dampfdruck aufzufassen, der durch das dort, infolge der in Wärme umgesetzten elektrischen Energie, verdampfte Quecksilber hervorgerufen wird.

§ 10. Zum Schluß sei ein kurzer Hinweis auf die Folgerungen der vorliegenden Untersuchung gestattet. Die Ergebnisse von §§ 2—8 führen mit Notwendigkeit auf folgende Vor-

stellung über den Mechanismus des Hg-Lichtbogens, zu der auch schon Hr. Stark<sup>1)</sup> von anderer Seite aus gelangt ist. Da die Hg-Atome weder als positive noch als negative Ionen Träger des Lichtbogenstromes sein können, wenigstens nicht in merklichem Grade, so muß der Strom im wesentlichen ein rein unipolarer Elektronenstrom sein. Die nähere experimentelle Begründung wird im Anschluß an eine demnächst erscheinende Mitteilung über ausführliche Versuche am Quecksilberlichtbogen und an den Vorgängen in seiner Umgebung gegeben werden.

#### Zusammenfassung.

§ 11. Die Ergebnisse der mitgeteilten Versuche sind kurz die folgenden:

1. Im Quecksilbervakuumlichtbogen findet kein elektrischer Massentransport statt.

2. Der Lichtbogenstrom wird nicht von Quecksilberionen getragen, sondern ist ein rein unipolarer Elektronenstrom.

3. Der an der Quecksilberanode gelegentlich auftretende Druck hat nichts mit den elektrischen Vorgängen an sich zu tun, sondern wird ausschließlich durch die an der Elektrode mehr oder weniger stark auftretende Verdampfung von Quecksilber hervorgerufen.

4. Die Perotsche Vorstellung über den Mechanismus des Leuchtens im Hg-Lichtbogen bedarf insofern einer Revision, als sie die positiven Hg-Ionen als Träger des Stromes voraussetzt.

Münster i. W., den 20. November 1911.

1) J. Stark, l. c.

(Eingegangen 8. Dezember 1911.)

**6. Über physikalische Eigenschaften  
von Lösungen in ihrem Zusammenhang. III.<sup>1)</sup>  
Die Ionenmoduln der Dichte im Wasser;  
von Adolf Heydweiller.**

---

1. Die nachfolgende Mitteilung schließt sich eng an die erste dieser Reihe an. Sie bezweckt die genauere und umfassendere Festlegung der Ionenmoduln der Dichte im Wasser, d. h. der prozentischen Dichteänderung einer in bezug auf die Ionen normalen Lösung gegen Wasser von gleicher Temperatur, sowie die Schaffung einer breiteren Grundlage für diese gesamten Untersuchungen. Zu diesem Zwecke wurden die bisher vorliegenden Bestimmungen von elektrischer Leitfähigkeit und Dichte wässriger Salzlösungen ergänzt durch neue Beobachtungen an einer ganzen Reihe von Salzen, ferner das ältere Beobachtungsmaterial vielfach durchgesehen und durch Neubestimmungen ergänzt.

Dadurch ergibt sich nun eine bedeutend vermehrte Genauigkeit in den Werten der Ionenmoduln und eine größere Sicherheit für einige aus ihnen abzuleitende Schlußfolgerungen.

Die Beobachtungen sind von Hrn. H. Clausen<sup>2)</sup> und von mir ausgeführt worden. Von ersterem stammen die Leitfähigkeiten und der größere Teil der Dichten<sup>3)</sup> an Lösungen

der Chlorate von H, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Cu, der Chromate von Li, Na, Mg, sowie von  $\text{LiJO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

Während ich neue Bestimmungen ausführte an Lösungen der Azetate von Li, Na,  $\text{NH}_4$ , Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, Cu, der Fluoride von Na,  $\text{NH}_4$ , Ag,

1) Vgl. Ann. d. Phys. 30. p. 873. 1909; 33. p. 145. 1910.

2) Vgl. H. Clausen, Inaug.-Dissert. Rostock 1911.

3) Ein kleinerer Teil der Dichtebestimmungen wurde von mir ausgeführt.

der Säuren von Br, J,  $\text{JO}_3$ ,  
 der Rubidiums Salze von Cl, Br, J,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$   
 und endlich von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .<sup>1)</sup>

Von diesen 39 Salzen wurden Lösungen in meist sechs verschiedenen Konzentrationen zwischen 0,1- und 4-normal untersucht.

2. Die benutzten Substanzen waren beste Kahlbaumsche Präparate, die in einigen Fällen noch umkristallisiert waren. Die Normalität der Lösungen ist auf die neuesten internationalen Atomgewichte ( $\text{O} = 16,00$ ) bezogen.<sup>2)</sup> Sie wurde bestimmt zum Teil durch chemische Analyse (bei den meisten Chloraten, den Chromaten und  $\text{AgF}$ ), zum Teil nach den spezifischen Gewichten, wo sichere Bestimmungen derselben vorlagen ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{LiJO}_3$ ,<sup>u</sup>,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), oder dem Leitvermögen ( $\text{LiJO}_3$ ,<sup>i</sup>,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) nach F. Kohlrausch bzw. McGregory, für die übrigen Substanzen durch Auflösen abgewogener Mengen nach sorgfältigem Trocknen zu bestimmten Volumen; der Kristallwassergehalt wurde berücksichtigt und, wenn nötig, bestimmt.

Aus den konzentriertesten Ausgangslösungen wurden die übrigen durch Verdünnen nach bestimmten Volumverhältnissen hergestellt, von Hrn. Clausen durch Ausmessen in geeichten Gefäßen, von mir außerdem noch genauer durch Wägung mit Hilfe der spezifischen Gewichte, die ja für jede Lösung ermittelt wurden.

Beim Zink- und Kupferchlorat wurde das Metall als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen; beim Kupferchlorat wurde der Gehalt außerdem durch Elektroanalyse unter freundlicher Unterstützung durch Hrn. G. Kümmell bestimmt.

Bei den übrigen Chloraten wurde durch Erhitzen mit Salzsäure und Destillieren das Chlor ausgetrieben und durch dieses aus Kaliumjodidlösung das Jod ausgeschieden, das mit Natriumthiosulfat titriert wurde.<sup>3)</sup>

1) Die noch beabsichtigte Untersuchung einiger Cäsiumsalze mußte leider unterbleiben, weil zurzeit kein Material zu erhalten ist.

2) Dasselbe gilt auch für die erste Mitteilung, wo es nicht ausdrücklich bemerkt wurde.

3) Vgl. das Nähere H. Clausen, l. c. p. 11 f. u. 28 f.

Die Chromate wurden ohne Destillation durch Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium zersetzt und das Jod durch Titration bestimmt.<sup>1)</sup>

Aus der AgF-Lösung wurde das Silber durch Salzsäure gefällt und durch Wägung bestimmt.

Das  $\text{LiJO}_3$  wurde in zwei verschiedenen Modifikationen untersucht. Das von Kahlbaum bezogene Präparat zeigte zunächst eine bedeutend geringere Löslichkeit (1,6-normal bei  $18^\circ$ ), als nach den Angaben von Grüneisen<sup>2)</sup> zu erwarten war; durch Umkristallisieren ließ es sich in die löslichere Modifikation überführen. Zwischen den Dichten dieser Lösungen sind bei gleicher Leitfähigkeit merkliche Unterschiede vorhanden, und zwar hat die löslichere Modifikation die größeren Dichten.

Bezüglich der Bestimmung von Dichten und Leitfähigkeiten sei auf die erste Mitteilung verwiesen; sie beziehen sich, wie dort, alle auf  $18^\circ$  (Normaltemperatur der Reichsanstalt).

3. In den folgenden Tab. 17<sup>1</sup>—69<sup>3)</sup> gebe ich zunächst in derselben Anordnung und mit gleichen Bezeichnungen wie in der ersten Mitteilung eine vollständige Übersicht der beobachteten Werte.

Es bedeuten also:

$m$  die Konzentration der Lösungen in g-Äqu./Liter;

$z$  das elektrische Leitvermögen in  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $18^\circ$ ;

$A = \frac{10^3 z}{m}$  das Äquivalentleitvermögen bei  $18^\circ$ ;

$A_0$  dasselbe für unendliche Verdünnung berechnet als Summe der letzten Werte für die Ionenbeweglichkeiten des Anions und Kations nach F. Kohlrausch bei  $18^\circ$ , (vgl. Tab. 29<sup>1)</sup>;

$i = \frac{A}{A_0}$  den elektrolytischen Dissoziationsgrad bei  $18^\circ$ ;

$s_{18/15}$  die Dichte der Lösungen bei  $18^\circ$  bezogen auf gleichtemperiertes Wasser;

$A_s = 100 \frac{s-1}{m}$  den prozentischen, äquivalenten Dichteunterschied der Lösung gegen das Wasser von  $18^\circ$ ;

$A_s$  und  $B_s$  die Konstanten der linearen Beziehung

$$(1b) \quad A_s = B_s + (A_s - B_s) i.$$

1) Vgl. das Nähere H. Clausen, l. c. p. 11 f. u. 28 f.

2) E. Grüneisen, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4. p. 246. 1905.

3) Die Bezifferung der Tabellen schließt sich eng an die erste Mitteilung dieser Reihe an.



Die Tabb. 17<sup>1</sup> und 18<sup>1</sup> sollen die Tabb. 17 und 18 der ersten Mitteilung für  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{RbCl}$  ersetzen. Für  $\text{CuCl}_2$  war die Konzentration der 4-normalen Lösung unrichtig angenommen auf Grund von spezifischen Gewichtsbestimmungen von Franz, die ganz fehlerhaft sind (wie auch die für  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Eine Revision der Konzentrationsbestimmungen führte auf die in Tab. 17<sup>1</sup> angegebenen erheblich abweichenden Werte.

Der Tab. 18<sup>1</sup> liegen neue Messungen von mir zugrunde, die bis zu einem größeren Konzentrationsbereich gehen, als die früheren von Wigger.

Daran schließen sich die anderen neuen Bestimmungen in Gruppen mit gemeinsamem Anion in der Reihenfolge  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{JO}_3$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CNS}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{SiO}_3$ , die Kationen innerhalb der Gruppen geordnet nach ihren Beweglichkeiten mit Ausnahme von  $\text{H}$ , das vorangestellt ist.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  wurde untersucht, um die lineare Beziehung zwischen Dichte und Dissoziationsgrad auch an Lösungen eines nachweislich stark hydrolisierten Salzes zu prüfen; sie bewährt sich auch hier.

Tabelle 17<sup>1</sup>.  $\frac{1}{2} \text{CuCl}_2$ .

$$A_0 = 111,5. \quad A_1 = 6,63. \quad B_1 = 5,50.$$

m	10 x	A	i	$s_{10/10}$	$A_s$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,1	8,33	83,3	0,747	1,00626	6,26	6,34	(-8)
0,2	15,44	77,2	0,693	1,01238	6,19	6,28	(-9)
0,5	33,55	67,1	0,602	1,03090	6,18	6,18	±
1,0	56,9	56,9	0,510	1,06090	6,08	6,08	±
2,0	87,0	43,5	0,390	1,1190	5,94	5,94	±
4,0	104,8	26,2	0,235	1,2308	6,76	5,76	±

Tabelle 18<sup>1</sup>.  $\text{RbCl}$ .

$$A_0 = 133. \quad A_1 = 9,36. \quad B_1 = 6,83.$$

0,0992	11,31	114,0	0,857	1,00888	8,95	9,00	(-5)
0,2009	22,30	110,9	0,834	1,01792	8,92	8,93	-1
0,5016	52,91	105,5	0,793	1,04439	8,85	8,84	+1
0,992	100,8	101,6	0,764	1,08706	8,78	8,76	+2
1,997	193,9	97,1	0,730	1,17293	8,66	8,68	-2
2,977	276,1	92,7	0,697	1,25555	8,58	8,59	-1
4,206	364,2	86,6	0,651	1,35760	8,50	8,48	+2



Tabelle 32.  $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ .

$$A_0 = 111,5. \quad A_1 = 6,78. \quad B_1 = 5,08.$$

m	$10^3 x$	A	$\epsilon$	$S_{12/12}$	$A_1$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0976	8,30	85,0	0,762	1,00617	6,32	6,37	(-5)
0,1978	15,43	77,9	0,699	1,01243	6,28	6,27	+1
0,4981	33,56	67,4	0,604	1,03062	6,15	6,11	+4
1,024	55,76	54,6	0,490	1,06052	5,91	5,91	$\pm$
1,927	76,86	39,9	0,358	1,10974	5,69	5,69	$\pm$
3,836	90,78	23,67	0,212	1,20676	5,39	5,44	-5

Tabelle 33. HBr.

$$A_0 = 380,5. \quad A_1 = 5,65. \quad B_1 = 5,55.$$

0,0998	35,50	355,7	0,935	1,00565	5,66	5,64	+2
0,2000	69,45	348,2	0,915	1,01129	5,64	5,64	$\pm$
0,5030	165,5	328,9	0,865	1,02834	5,63	5,64	-1
1,006	302,9	301,1	0,791	1,05645	5,61	5,63	-2
2,016	510,1	253,2	0,665	1,1129	5,60	5,62	-2
3,877	707,0	182,3	0,480	1,2169	5,60	5,60	$\pm$
6,473	733,5	113,3	0,298	1,3620	5,59	5,58	+1

Tabelle 34. RbBr.

$$A_0 = 134,5. \quad A_1 = 13,03. \quad B_1 = 10,89.$$

0,0998	11,72	117,4	0,873	1,01268	12,70	12,76	(-6)
0,2000	22,61	113,1	0,841	1,02544	12,71	12,69	+2
0,5006	54,09	108,1	0,803	1,06319	12,62	12,62	$\pm$
1,010	105,5	104,5	0,777	1,12683	12,55	12,55	$\pm$
2,009	201,1	100,1	0,744	1,25036	12,46	12,46	-2
4,000	359,6	89,9	0,668	1,49314	12,33	12,32	+1

Tabelle 35. HJ.

$$A_0 = 380. \quad A_1 = 9,17. \quad B_1 = 9,30.$$

0,0998	34,62	346,9	0,913	1,00914	9,16	9,18	-2
0,1990	68,57	339,8	0,894	1,01828	9,19	9,18	+1
0,4979	160,6	322,5	0,849	1,04574	9,19	9,19	$\pm$
0,9942	295,8	297,5	0,783	1,09131	9,18	9,20	-2
2,032	517,9	253,6	0,667	1,1873	9,21	9,21	$\pm$
4,020	715,7	178,0	0,468	1,3710	9,23	9,24	-1
5,460	733,0	134,3	0,353	1,5054	9,26	9,25	+1

Tabelle 36. RbJ.

$$A_0 = 134. \quad A_1 = 16,56. \quad B_1 = 14,63.$$

m	$10^3 x$	A	i	$s_{25/10}$	$A_1$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0994	11,66	117,4	0,876	1,01621	16,30	16,32	- 2
0,2012	22,81	113,3	0,846	1,03269	16,25	16,26	- 1
0,5047	54,92	108,8	0,812	1,08183	16,21	16,20	+ 1
0,9795	103,8	106,0	0,791	1,15824	16,16	16,16	$\pm$
2,017	205,5	101,9	0,760	1,32440	16,08	16,10	- 2
4,007	361,5	90,2	0,673	1,63848	15,93	15,93	$\pm$

Tabelle 37. HJO<sub>3</sub>.

$$A_0 = 347,4. \quad A_1 = 15,34. \quad B_1 = 14,21.$$

0,0997	25,22	252,8	0,728	1,01503	15,05	15,03	- 2
0,1996	43,93	220,1	0,634	1,02983	14,94	14,93	+ 1
0,5009	87,46	174,7	0,503	1,07416	14,80	14,78	+ 2
1,003	141,6	141,2	0,406	1,14688	14,65	14,67	- 2
2,010	213,0	106,0	0,305	1,29006	14,43	14,55	(- 12)
4,018	282,9	70,4	0,203	1,57119	14,22	14,44	(- 22)

Tabelle 38. LiJO<sub>3</sub><sup>I</sup>.

$$A_0 = 67,3. \quad A_1 = 15,71. \quad B_1 = 14,60.$$

0,1005	5,20	51,74	0,768	1,01564	15,56	15,56	$\pm$
0,2010	9,43	46,93	0,697	1,03118	15,51	15,51	$\pm$
0,4020	16,59	41,26	0,612	1,06215	15,46	15,46	$\pm$
0,8040	27,31	33,97	0,504	1,12378	15,39	15,39	$\pm$
1,6080	39,65	24,66	0,366	1,24432	15,20	15,20	(- 8)

Tabelle 38<sup>I</sup>. LiJO<sub>3</sub><sup>II</sup>.

$$A_0 = 67,3. \quad A_1 = 15,99. \quad B_1 = 14,99.$$

0,0994	5,16	51,92	0,772	1,01570	15,79	15,76	+ 3
0,2001	9,45	47,22	0,702	1,03137	15,68	15,69	- 1
0,5006	19,95	39,30	0,584	1,07784	15,55	15,57	- 2
1,003	31,43	31,33	0,466	1,15506	15,47	15,46	+ 1
2,007	42,86	21,36	0,317	1,30628	15,26	15,31	- 5
2,862	44,20	15,44	0,230	1,43299	15,12	15,22	(- 10)
3,084	43,62	14,14	0,210	1,4664	15,12	15,20	(- 8)

Tabelle 39.  $\text{HClO}_3$ .

 $A_0 = 370$ .  $A_s = 4,92$ .  $B_s = 4,70$ .

$m$	$10^3 \kappa$	$A$	$i$	$s_{18/18}$	$A_s$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0817	28,31	346,3	0,936	1,00400	4,90	4,91	-1
0,1635	55,27	338,1	0,914	1,00802	4,91	4,90	+1
0,4105	132,2	322,0	0,870	1,02011	4,90	4,89	+1
0,821	246,9	300,7	0,813	1,04003	4,88	4,88	$\pm$
1,642	481,0	262,5	0,709	1,0796	4,85	4,86	-1
3,284	640,4	195,0	0,527	1,1583	4,82	4,82	$\pm$

 Tabelle 40.  $\text{LiClO}_3$ .

 $A_0 = 88,4$ .  $A_s = 5,71$ .  $B_s = 5,09$ .

0,110	8,06	73,57	0,832	1,00616	5,62	5,61	+1
0,219	15,23	69,48	0,786	1,01221	5,57	5,58	-1
0,548	34,31	61,16	0,691	1,03037	5,54	5,52	+2
1,096	61,02	55,66	0,630	1,0600	5,48	5,48	$\pm$
2,19	100,3	45,78	0,518	1,1186	5,41	5,41	$\pm$

 Tabelle 41.  $\text{NaClO}_3$ .

 $A_0 = 98,5$ .  $A_s = 7,33$ .  $B_s = 6,27$ .

0,1015	8,24	81,14	0,824	1,00727	7,16	7,14	+2
0,2054	15,63	76,09	0,773	1,01455	7,08	7,09	-1
0,513	35,38	68,92	0,700	1,03610	7,03	7,01	+2
1,041	63,67	61,19	0,621	1,07205	6,92	6,93	-1
2,082	106,0	50,94	0,517	1,14198	6,82	6,82	$\pm$
4,164	146,1	35,07	0,356	1,27701	6,65	6,65	$\pm$

 Tabelle 42.  $\frac{1}{2} \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ .

 $A_0 = 100$ .  $A_s = 7,34$ .  $B_s = 6,32$ .

0,1012	7,70	76,10	0,761	1,00718	7,10	7,10	$\pm$
0,2023	14,29	70,63	0,706	1,01426	7,05	7,04	+1
0,5057	31,76	62,79	0,628	1,03533	6,98	6,96	+2
1,011	55,45	54,81	0,548	1,06953	6,87	6,88	-1
2,023	89,6	44,29	0,443	1,13713	6,78	6,77	+1
4,046	113,9	28,15	0,281	1,26735	6,61	6,61	$\pm$

Tabelle 43.  $\frac{1}{2} \text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ .  
 $\Delta_0 = 101$ .  $A = 9,46$ .  $B = 8,42$ .

$m$	$10^3 \kappa$	$A$	$i$	$s_{12/15}$	$\Delta$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0985	7,30	74,12	0,734	1,00902	9,16	9,18	-2
0,1970	13,63	69,19	0,685	1,01799	9,13	9,13	$\pm$
0,4925	30,54	62,01	0,614	1,0446	9,06	9,06	$\pm$
0,985	53,79	51,61	0,541	1,0885	8,98	8,98	$\pm$
1,970	87,34	44,34	0,439	1,1747	8,87	8,88	-1
3,940	113,9	28,91	0,266	1,3434	8,72	8,72	$\pm$

Tabelle 44.  $\frac{1}{2} (\text{CaClO}_3)_2$ .  
 $\Delta_0 = 101$ .  $A = 11,41$ .  $B = 10,47$ .

0,111	8,25	74,38	0,736	1,01221	11,01	11,16	(-15)
0,222	15,36	69,20	0,685	1,02453	11,05	11,11	(-6)
0,555	33,95	61,17	0,606	1,06129	11,04	11,04	$\pm$
1,110	58,94	53,10	0,526	1,1216	10,96	10,96	$\pm$
2,220	92,45	41,65	0,412	1,2411	10,86	10,86	$\pm$
4,440	109,7	24,71	0,245	1,4747	10,69	10,70	-1

Tabelle 45.  $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ .  
 $\Delta_0 = 101$ .  $A = 9,63$ .  $B = 8,58$ .

0,0901	6,91	76,65	0,759	1,0084	9,32	9,38	(-6)
0,1803	12,88	71,47	0,708	1,0168	9,32	9,32	$\pm$
0,451	28,78	63,89	0,633	1,0418	9,28	9,25	+3
0,901	50,63	56,20	0,556	1,0825	9,16	9,16	$\pm$
1,803	82,26	45,63	0,452	1,1631	9,05	9,05	$\pm$
3,605	107,7	29,89	0,296	1,3204	8,89	8,89	$\pm$

Tabelle 46.  $\frac{1}{2} (\text{CaClO}_3)_2$ .  
 $\Delta_0 = 106$ .  $A = 7,91$ .  $B = 7,02$ .

0,0971	7,80	80,35	0,758	1,00748	7,70	7,69	+1
0,194	14,60	75,18	0,709	1,01485	7,65	7,65	$\pm$
0,485	33,15	68,28	0,644	1,03685	7,59	7,59	$\pm$
0,971	58,93	60,69	0,573	1,0731	7,53	7,53	$\pm$
1,942	98,21	50,58	0,477	1,1446	7,44	7,44	$\pm$
3,884	134,3	34,58	0,326	1,2829	7,28	7,31	-3

Tabelle 47.  $\frac{1}{2}(\text{SrClO}_3)_2$ .

 $A_0 = 106. \quad A_s = 10,31. \quad B_s = 9,36.$ 

m	$10^3 x$	A	i	$s_{10/18}$	$A_s$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0988	7,83	79,34	0,748	1,00996	10,08	10,07	+1
0,1975	14,63	74,07	0,699	1,0198	10,02	10,02	$\pm$
0,494	32,45	65,70	0,620	1,0419	9,95	9,95	$\pm$
0,998	57,25	57,96	0,547	1,0976	9,88	9,88	$\pm$
1,975	93,35	47,26	0,446	1,1933	9,79	9,78	+1
3,951	120,6	30,52	0,288	1,3782	9,57	9,63	-6

 Tabelle 48.  $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ .

 $A_0 = 110. \quad A_s = 12,47. \quad B_s = 11,52.$ 

0,1	7,96	79,60	0,724	1,01220	12,20	12,21	-1
0,2	14,74	73,70	0,670	1,02434	12,17	12,16	+1
0,5	32,36	64,72	0,588	1,06025	12,05	12,08	-3
1,0	56,21	56,21	0,511	1,12020	12,02	12,01	+1
2,0	89,56	44,78	0,407	1,23731	11,87	11,91	-4

 Tabelle 49.  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

 $A_s = 68,4. \quad A_s = 2,65. \quad B_s = 2,39.$ 

0,0998	5,12	51,32	0,750	1,00253	2,54	2,58	(-4)
0,1996	9,25	46,26	0,676	1,00508	2,55	2,56	-1
0,5020	18,92	37,68	0,551	1,01267	2,52	2,53	-1
1,006	29,04	28,86	0,422	1,02510	2,50	2,50	$\pm$
2,078	36,59	17,60	0,257	1,05121	2,46	2,46	$\pm$
3,947	29,14	7,38	0,108	1,09532	2,42	2,42	$\pm$
4,146	27,79	6,70	0,098	1,10011	2,41	2,41	$\pm$

 Tabelle 50.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

 $A_0 = 78,5. \quad A_s = 4,44. \quad B_s = 3,64.$ 

0,1013	6,20	61,20	0,780	1,00413	4,08	4,26	(-18)
0,5112	25,05	48,99	0,624	1,02119	4,14	4,14	$\pm$
1,020	41,83	41,01	0,522	1,04131	4,05	4,06	-1
2,039	60,47	29,67	0,378	1,08041	3,94	3,94	$\pm$
4,044	62,11	15,36	0,196	1,15940	3,79	3,80	-1

Tabelle 51.  $\frac{1}{2} \text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

$$A_0 = 80. \quad A_1 = 4,36. \quad B_1 = 3,74.$$

<i>m</i>	$10^3 \kappa$	<i>A</i>	<i>i</i>	$s_{10/10}$	<i>A</i> <sub>2</sub>		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0969	5,02	51,82	0,648	1,00402	4,15	4,14	+1
0,2427	10,36	42,69	0,534	1,00983	4,05	4,07	-2
0,603	19,20	31,84	0,398	1,02397	3,97	3,99	-2
1,191	26,64	22,37	0,280	1,04683	3,93	3,91	+2
2,391	28,43	11,89	0,149	1,0914	3,82	3,83	-1
3,713	21,30	5,74	0,072	1,1390	3,74	3,78	(-4)

Tabelle 52.  $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

$$A_0 = 81. \quad A_1 = 6,66. \quad B_1 = 5,01.$$

0,1003	2,304	22,96	0,283	1,00550	5,48	5,48	±
0,1994	3,452	17,30	0,214	1,01068	5,35	5,37	-2
0,4978	5,394	10,84	0,134	1,02613	5,25	5,23	+2
0,7403	6,234	8,42	0,104	1,03837	5,18	5,18	±
0,796	6,377	8,01	0,099	1,04117	5,17	5,17	±

Tabelle 53.  $\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

$$A_0 = 86. \quad A_1 = 5,06. \quad B_1 = 3,99.$$

0,207	9,68	46,19	0,537	1,00949	4,53	4,56	-3
0,519	18,67	35,59	0,414	1,02334	4,45	4,43	+2
1,039	27,21	25,90	0,300	1,04549	4,33	4,31	+2
2,089	31,42	14,88	0,173	1,08794	4,16	4,17	-1
3,282	26,41	7,96	0,093	1,13344	4,02	4,09	(-7)

Tabelle 54.  $\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

$$A_0 = 86. \quad A_1 = 7,40. \quad B_1 = 6,42.$$

0,2000	10,12	50,60	0,588	1,01400	7,00	7,00	±
0,5018	20,07	39,98	0,465	1,03439	6,86	6,89	-3
1,003	30,69	30,61	0,356	1,06788	6,77	6,77	±
1,472	35,86	24,37	0,283	1,09854	6,70	6,70	±
2,930	36,08	12,34	0,143	1,18969	6,47	6,56	(-9)

Tabelle 55.  $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .

 $A_0 = 90. \quad A_s = 9,63. \quad B_s = 8,62.$ 

m	$10^3 x$	A	i	$s_{20/15}$	$\Delta$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,1009	6,11	60,53	0,673	1,00947	9,38	9,30	(+ 8)
0,2011	10,79	53,65	0,596	1,01853	9,21	9,22	- 1
0,503	21,91	43,55	0,484	1,04592	9,13	9,11	+ 2
0,995	34,22	34,39	0,382	1,08974	9,02	9,01	+ 1
2,165	45,22	20,88	0,232	1,19140	8,84	8,85	- 1
4,35	32,83	7,55	0,084	1,36944	8,49	8,67	(- 18)

 Tabelle 56.  $\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .

 $A_0 = 96. \quad A_s = 13,40. \quad B_s = 11,65.$ 

0,0811	1,876	23,13	0,241	1,00978	12,07	12,07	$\pm$
0,1615	2,885	17,55	0,183	1,01939	12,00	11,97	+ 3
0,4024	4,598	11,43	0,119	1,04776	11,87	11,86	+ 1
0,8030	6,144	7,65	0,080	1,09468	11,79	11,79	$\pm$
1,598	7,51	4,700	0,049	1,18686	11,69	11,73	- 4
2,292	7,76	3,386	0,0352	1,26684	11,64	11,71	(- 7)
3,425	7,35	2,156	0,0222	1,39906	11,65	11,69	(- 4)

 Tabelle 57.  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

 $A_0 = 99. \quad A_s = 1,98. \quad B_s = 1,22.$ 

0,509	30,59	60,08	0,607	1,00856	1,68	1,68	$\pm$
1,020	55,54	54,45	0,550	1,01667	1,63	1,64	- 1
2,050	86,88	42,38	0,428	1,03187	1,55	1,54	+ 1
4,105	105,5	25,71	0,260	1,05834	1,42	1,42	$\pm$

 Tabelle 58.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

 $A_0 = 120,6. \quad A_s = 1,89. \quad B_s = 1,28.$ 

0,1	10,43	104,3	0,865	1,00181	1,81	1,81	$\pm$
0,2	19,97	99,85	0,828	1,00354	1,77	1,78	- 1
0,5	47,00	94,00	0,779	1,00881	1,76	1,75	+ 1
1,0	89,98	89,88	0,745	1,01728	1,73	1,73	$\pm$
2,0	169,5	84,75	0,703	1,03403	1,70	1,71	- 1
4,0	296,0	74,00	0,613	1,06647	1,66	1,65	+ 1

Tabelle 59. NaF.

 $A_0 = 90,1$ .  $A_s = 4,56$ .  $B_s = 3,91$ .

$m$	$10^3 \alpha$	$A$	$i$	$s_{20}/10$	$A_s$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0932	6,88	73,8	0,819	1,00416	4,46	4,46	$\pm$
0,1865	12,83	68,7	0,763	1,00826	4,43	4,43	$\pm$
0,4662	28,32	60,8	0,674	1,02042	4,38	4,38	$\pm$
0,9226	49,01	53,1	0,589	1,03952	4,28	4,32	(-4)

Tabelle 60. AgF.

 $A_0 = 100,9$ .  $A_s = 13,13$ .  $B_s = 11,54$ .

0,1001	8,08	80,78	0,800	1,01280	12,79	12,81	-2
0,2010	14,95	74,31	0,737	1,02566	12,76	12,71	+5
0,4034	27,18	67,39	0,668	1,05067	12,56	12,60	-4
0,8044	47,8	59,42	0,589	1,10018	12,46	12,48	-2
1,584	79,0	49,88	0,495	1,19604	12,37	12,33	+4
3,136	119,3	37,92	0,376	1,38206	12,11	12,14	-3

Tabelle 61.  $\text{NH}_4\text{F}$ . $A_0 = 110,6$ .  $A_s = 2,22$ .  $B_s = 1,08$ .

0,0974	8,79	90,2	0,816	1,00194	2,00	2,01	-1
0,1994	16,77	84,08	0,760	1,00391	1,96	1,95	+1
0,5041	37,48	74,35	0,672	1,00940	1,87	1,85	+2
1,005	65,96	65,64	0,594	1,01776	1,77	1,76	+1
1,998	110,3	55,37	0,501	1,03223	1,62	1,65	-3
4,037	169,6	42,00	0,380	1,05659	1,40	1,51	(-11)

Tabelle 62.  $\frac{1}{2} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . $A_0 = 107,7$ .  $A_s = 8,09$ .  $B_s = 7,13$ .

0,1040	8,36	80,38	0,746	1,0081	7,88	7,85	+3
0,2080	15,59	74,95	0,696	1,0162	7,81	7,80	+1
0,520	34,74	66,81	0,620	1,0401	7,72	7,73	-1
1,040	61,05	58,71	0,545	1,0796	7,65	7,65	$\pm$
2,080	98,0	47,10	0,437	1,1570	7,55	7,55	$\pm$
4,160	124,5	29,93	0,278	1,3075	7,40	7,40	$\pm$



Tabelle 63.  $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 $A_0 = 107,7$ .  $A_1 = 8,14$ .  $B_1 = 7,19$ .

m	$10^3 x$	A	i	$s_{12/10}$	$A_1$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,0996	8,17	82,05	0,762	1,00788	7,91	7,91	$\pm$
0,1992	15,17	76,14	0,707	1,01564	7,85	7,86	-1
0,4995	33,67	67,35	0,625	1,03882	7,77	7,78	-1
1,025	59,01	57,56	0,534	1,07902	7,71	7,70	+1
1,987	91,03	45,80	0,423	1,15132	7,61	7,59	+2
3,971	113,1	28,47	0,264	1,29547	7,44	7,44	$\pm$
9,872	46,27	4,69	0,0435	1,69399	7,03	7,23	(-20)

 Tabelle 64.  $\text{RbNO}_3$ .  
 $A_0 = 129,2$ .  $A_1 = 10,75$ .  $B_1 = 9,35$ 

0,1009	11,36	112,6	0,871	1,01062	10,53	10,57	(-4)
0,2008	21,24	105,8	0,819	1,02105	10,48	10,50	-2
0,4996	47,56	95,20	0,737	1,05183	10,38	10,38	$\pm$
0,9985	85,54	85,68	0,663	1,10267	10,28	10,28	$\pm$
1,984	146,7	73,95	0,572	1,20142	10,15	10,15	$\pm$
2,653	179,1	67,52	0,522	1,26759	10,08	10,08	$\pm$

 Tabelle 65.  $\frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{SO}_4$ .  
 $A_0 = 13,55$ .  $A_1 = 12,20$ .  $B_1 = 8,84$ .

0,1003	10,41	103,6	0,765	1,01131	11,28	11,52	(-24)
0,2009	19,28	96,05	0,709	1,02234	11,12	11,22	(-10)
0,4953	42,49	85,78	0,633	1,05440	10,98	10,97	+1
0,9955	78,02	78,38	0,578	1,10754	10,80	10,79	+1
2,005	140,3	69,98	0,517	1,21196	10,57	10,58	-1
3,138	196,0	62,50	0,461	1,32601	10,40	10,39	+1

 Tabelle 66.  $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{CrO}_4$ .  
 $A_0 = 105,4$ .  $A_1 = 5,95$ .  $B_1 = 4,83$ .

0,0815	6,185	76,02	0,720	1,00458	5,63	5,63	$\pm$
0,1629	11,34	69,68	0,661	1,00902	5,54	5,57	-3
0,4115	24,55	59,67	0,566	1,02252	5,47	5,47	$\pm$
0,823	42,18	51,24	0,486	1,04437	5,39	5,37	+2
2,057	76,31	37,09	0,352	1,10746	5,22	5,22	$\pm$
4,115	93,55	22,73	0,216	1,20659	5,02	5,06	(-4)

Tabelle 67.  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CrO}_4$ .  
 $A_0 = 115,5$ .  $A_s = 7,72$ .  $B_s = 6,14$ .

$m$	$10^3 x$	$A$	$i$	$s_{10/15}$	$A_s$		$\delta$
					beob.	ber.	
0,1066	8,72	81,84	0,709	1,0077	7,26	7,26	$\pm$
0,2132	16,06	75,33	0,652	1,0152	7,14	7,17	-3
0,533	35,03	65,73	0,569	1,0375	7,04	7,04	$\pm$
1,066	60,72	56,96	0,493	1,0737	6,92	6,92	$\pm$
2,132	96,89	45,45	0,394	1,1442	6,77	6,76	+1
4,264	123,8	29,05	0,252	1,2758	6,47	6,53	(-6)

Tabelle 68.  $\frac{1}{2} \text{MgCrO}_4$ .  
 $A_0 = 117$ .  $A_s = 8,05$ .  $B_s = 6,05$ .

0,1234	6,77	54,86	0,469	1,00857	6,94	6,99	(-5)
0,247	12,09	48,99	0,419	1,01710	6,89	6,89	$\pm$
0,617	25,36	41,07	0,351	1,04178	6,76	6,75	+1
1,234	42,17	34,17	0,292	1,0818	6,63	6,63	$\pm$
2,468	61,33	24,85	0,212	1,1596	6,47	6,47	$\pm$
4,936	60,34	12,23	0,105	1,3052	6,18	6,26	(-8)

Tabelle 69.  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3$ .  
 $A_0 = 148,5$  (?).  $A_s = 706$ .  $B_s = 5,80$ .

0,0991	11,42	11,52	0,776	1,00670	6,76	6,78	-2
0,2004	21,02	10,49	0,706	1,01338	6,68	6,69	-1
0,499	43,71	87,6	0,590	1,03273	6,56	6,54	+2
0,981	70,61	72,0	0,485	1,06298	6,42	6,41	+1
1,947	101,6	52,18	0,351	1,12128	6,23	6,24	-1
3,88	109,5	28,22	0,190	1,23092	5,95	6,04	(-9)
5,88	80,5	13,69	0,092	1,33573	5,71	5,91	-20

$A_0$  wurde dabei — etwas willkürlich — zu 148,5 angenommen, nämlich um 37 größer als für  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ , weil die Äquivalentleitfähigkeiten für  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$  zwischen 0,001- und 0,01-normal die nahezu konstante Differenz 37 besitzen. Wegen der Hydrolyse ist diesem Wert aber nur ein geringes Gewicht beizulegen.

An die Mitteilung der Beobachtungsergebnisse schließe ich zum bequemen Gebrauch noch eine (Tab. 70) durch Interpolation erhaltene Übersichtstabelle mit den Werten von  $s_{10/15}$  und  $A_{16}$  für abgerundete Konzentrationen; ferner eine weitere (29') mit den Konstanten  $A_s$ ,  $B_s$  und  $A_s - B_s$ , welche die Tab. 29 der ersten Mitteilung ersetzen soll.

Tabelle 70.

m	1. $\frac{1}{2}$ CuCl <sub>2</sub>		2. RbCl		3. $\frac{1}{2}$ ZnCl <sub>2</sub>		4. HBr		5. RbBr		6. HJ		7. RbJ	
	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$
0,1	1,00626	83,3	1,00895	114,0	1,00632	84,8	1,00566	855,7	1,01270	117,4	1,00916	846,9	1,01630	117,4
0,2	1,01298	77,2	1,01784	110,9	1,01256	77,7	1,01129	348,2	1,02544	113,1	1,01837	839,8	1,03250	113,3
0,5	1,03090	67,1	1,04426	105,5	1,03072	67,3	1,02817	329,1	1,03811	108,1	1,04594	822,4	1,08107	108,8
-1,0	1,0609	56,9	1,08776	101,6	1,05920	55,1	1,05611	801,3	1,12556	104,5	1,09184	297,2	1,16152	105,9
2,0	1,1190	43,5	1,17319	97,1	1,1134	38,9	1,11194	253,6	1,24924	100,1	1,18428	254,9	1,32158	101,9
3,0	1,1823	(38,7)	1,25743	92,7	1,1785	29,2	1,16778	(214,0)	1,37088	(95,8)	1,27666	(215,1)	1,48090	(97,2)
4,0	1,2308	26,2	1,34036	87,2	1,2148	22,5	1,22380	178,8	1,49314	89,9	1,36920	178,8	1,63736	90,2

m	8. HJO <sub>3</sub>		9. LiJO <sub>3</sub> <sup>n</sup>		10. HClO <sub>3</sub>		11. LiClO <sub>3</sub>		12. NaClO <sub>3</sub>		13. $\frac{1}{2}$ Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		14. $\frac{1}{2}$ Zn(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$	$s_{w/10}$	$\Delta$
0,1	1,01505	252,7	1,01579	51,73	1,00490	943,2	1,00563	74,00	1,00716	81,65	1,00710	76,20	1,00916	74,23
0,2	1,02988	220,0	1,03136	47,22	1,00980	334,8	1,01116	70,00	1,01417	76,72	1,01410	70,88	1,01826	69,25
0,5	1,07405	174,8	1,07775	39,32	1,02448	317,0	1,02773	63,30	1,03516	69,52	1,03493	62,96	1,04580	61,98
1,0	1,14650	141,3	1,1547	31,98	1,04871	292,0	1,05489	56,55	1,06929	62,03	1,06877	55,00	1,0898	54,53
2,0	1,28861	106,4	1,3052	21,43	1,0969	247,3	1,10844	47,25	1,13656	51,87	1,13560	44,52	1,1774	44,16
3,0	1,42969	(85,1)	1,4536	14,63	1,1447	206,6			1,20288	(43,7)	1,20085	(35,9)	1,2637	(35,6)
4,0	1,56863	70,7							1,26656	36,35	1,2644	28,6	1,3486	28,40

Tabelle 70 (Fortsetzung).

<i>m</i>	15. $\frac{1}{2}$ Cd(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		16. $\frac{1}{2}$ Cu(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		17. $\frac{1}{2}$ Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		18. $\frac{1}{2}$ Sr(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		19. $\frac{1}{2}$ Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		20. LiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		21. NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$
0,1	1,01101	75,0	1,00934	75,9	1,00770	79,9	1,01008	79,3	1,01220	79,6	1,00254	51,31	1,00408	61,23
0,2	1,02212	70,0	1,0186	70,6	1,01529	75,0	1,02004	74,0	1,02430	73,8	1,00510	46,23	1,00880	(57,1)
0,5	1,05526	62,2	1,0463	62,8	1,03799	68,0	1,04977	65,6	1,06035	64,7	1,01262	37,73	1,02072	49,32
1,0	1,1098	54,4	1,0915	54,9	1,07526	60,3	1,09880	57,8	1,12020	56,2	1,02495	28,92	1,04052	41,33
2,0	1,2176	43,5	1,1808	43,65	1,14880	50,0	1,19568	47,06	1,23730	44,78	1,04928	18,23	1,07888	30,01
3,0	1,3238	(35,5)	1,2679	34,55	1,21863	41,35	1,29001	38,00			1,07317	11,91	1,11590	(21,9)
4,0	1,4290	27,8	1,3550	26,95	1,29060	33,70	1,38268	30,05			1,19659	7,20	1,15172	15,67

<i>m</i>	22. $\frac{1}{2}$ Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		23. $\frac{1}{2}$ Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		24. $\frac{1}{2}$ Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		25. $\frac{1}{2}$ Sr(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		26. $\frac{1}{2}$ Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		27. $\frac{1}{2}$ Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$	$s_{m/10}$	$\Delta$
0,1	1,00415	51,5	1,00548	22,98					1,00938	60,60	1,01204	(20,1)
0,2	1,00816	44,6	1,01071	17,29	1,00906	46,54	1,01400	50,60	1,01843	53,72	1,02390	(16,0)
0,5	1,01997	34,6	1,02624	10,82	1,02227	36,02	1,03428	40,04	1,04565	43,65	1,05922	(10,2)
1,0	1,03948	24,9	1,04137 <sup>*</sup>	7,98	1,04340	26,30	1,06768	30,67	1,09018	34,31	1,11775	(6,51)
2,0	1,07718	(14,6)			1,08356	15,50	1,13270	18,84	1,17734	22,35	1,2338	(3,84)
3,0	1,11135	(8,4)			1,12168	9,42	1,16895	12,02	1,26067	(14,8)	1,3500	(2,48)
4,0	1,14490	(5,1)							1,34196	9,16		

\*)  $m = 0,8$

Tabelle 70 (Fortsetzung).

<i>m</i>	28. $\frac{1}{2}$ $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$		29. $\text{NH}_4\text{CNS}$		30. $\text{NaF}$		31. $\text{AgF}$		32. $\text{NH}_4\text{F}$		33. $\frac{1}{2}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$		34. $\frac{1}{2}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$
0,1			1,00181	104,3	1,00446	73,1	1,01279	80,7	1,00200	90,1	1,0079	80,8	1,00791	82,4
0,2			1,00354	98,8	1,00885	68,0	1,02553	74,5	1,00392	84,1	1,0156	75,3	1,01570	76,4
0,5	1,00841	60,5	1,00881	94,0	1,02186	60,0	1,06265	65,0	1,00934	74,5	1,0886	67,2	1,08885	67,3
1,0	1,01636	54,7	1,01728	89,9	1,0426	51,9	1,1244	(56,6)	1,01769	65,7	1,0766	59,3	1,07709	58,0
2,0	1,03108	42,9	1,03403	84,7			1,2466	(46,1)	1,03234	55,3	1,1512	47,9	1,15228	45,69
3,0	1,04470	(34,0)	1,05046	(79,2)			1,3642		1,04538	(47,9)	1,2245	(38,9)	1,22570	(36,2)
4,0	1,05704	26,5	1,06647	74,0					1,05624	42,2	1,2965	31,0	1,29760	28,22

<i>m</i>	35. $\text{RbNO}_3$		36. $\frac{1}{2}$ $\text{Rb}_2\text{SO}_4$		37. $\frac{1}{2}$ $\text{Li}_2\text{CrO}_4$		38. $\frac{1}{2}$ $\text{Na}_2\text{CrO}_4$		39. $\frac{1}{2}$ $\text{MgCrO}_4$		40. $\frac{1}{2}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	
	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$	$S_{10}/10$	$\Delta$
0,1	1,01053	112,7	1,01128	103,6	1,00561	(74,5)	1,00727	82,5	1,00707	(56,5)	1,00676	115,3
0,2	1,02097	105,8	1,02224	96,1	1,01106	(67,6)	1,01436	76,0	1,01382	(50,7)	1,01335	105,1
0,5	1,05187	95,2	1,05492	85,1	1,02728	(57,5)	1,03525	66,4	1,03394	(43,0)	1,03280	87,6
1,0	1,10282	85,4	1,10802	78,0	1,05367	(48,4)	1,0693	57,7	1,0668	(36,4)	1,06418	71,8
2,0	1,20157	73,8	1,21144	70,0	1,10460	37,52	1,1357	46,6	1,1305	(27,9)	1,12446	51,8
3,0	1,3015	(64,4)	1,3120	63,2	1,15380	(29,8)	1,1994	(38,3)	1,1922	(21,7)	1,18188	(38,5)
4,0					1,20130	23,40	1,2604	31,05	1,2516	(16,6)	1,23759	27,24

Tabelle 29<sup>1</sup>.

Die Tabelle enthält untereinanderstehend die Werte der Konstanten  $A$ ,  $B$ , und  $A$ ,  $-B$ , bei  $18^\circ$  für jedes Salz, dessen Kation in der ersten Reihe, dessen Anion in der ersten Spalte gegeben. Die Zahlen unter den Ionen sind die benutzten Werte der Beweglichkeit und des Äquivalentgewichtes. Schwer lösliche oder in Lösung unbeeinträchtigte Salze sind durch —, Annahmen von der linearen Beziehung (1b) durch + bezeichnet. Geklammerte Werte sind unsicher.

	H	Li	Na	Ag	NH <sub>4</sub>	K	Rb	Cs	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cd	$\frac{1}{2}$ Cu	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Pb
	313,5	33,4	43,5	54,3	64	64,6	67,5	68	45	46	46	46	51	51	55	61
	1,008	7,00	23,00	107,88	18,04	39,10	85,45	132,81	12,16	32,68	56,24	31,78	20,04	43,81	68,68	103,55
JO <sub>3</sub>	15,34	15,99	—	—	—	18,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	38,9	14,21	14,99	—	—	17,28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
174,92	1,13	1,00	—	—	—	0,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	—	2,65	4,44	—	1,98	5,19	—	—	4,36	—	—	6,66	5,06	7,40	9,63	18,40
35	+	2,39	3,64	—	1,22	4,14	—	—	3,74	—	—	5,01	3,99	6,42	8,92	11,65
59,02	—	0,26	0,80	—	0,76	1,05	—	—	0,62	—	—	1,65	1,07	0,98	1,01	1,75
F	—	—	4,56	13,13	2,22	5,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46,6	+	—	3,91	11,54	1,08	3,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19,0	—	—	0,68	1,59	1,14	1,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ClO <sub>3</sub>	4,92	5,71	7,33	—	—	7,94	—	—	7,34	9,46	11,41	9,83	7,91	10,31	12,47	—
55	4,70	5,09	6,27	—	—	6,73	—	—	6,32	8,42	10,47	8,58	7,02	9,36	11,52	—
83,46	0,22	0,62	1,06	—	—	1,21	—	—	1,02	1,04	0,94	1,05	0,89	0,95	0,95	—
CNS	—	—	—	—	1,89	5,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56,6	—	—	—	—	1,28	3,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58,08	—	—	—	—	0,61	1,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NO <sub>3</sub>	3,47	4,30	5,95	14,61	3,61	6,72	10,75	—	5,82	8,09	9,94	8,14	6,57	8,98	10,76	14,87



Tabelle

H				Li				Na			
	$A_s$	$A_{s,s}$	$A_{s,n}$		$A_s$	$A_{s,s}$	$A_{s,n}$		$A_s$	$A_{s,s}$	$A_{s,n}$
JO <sub>3</sub>	15,34	16,28	-0,94	JO <sub>3</sub>	15,99	16,28	-0,29	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,44	3,04	1,40
ClO <sub>3</sub>	4,92	5,95	-1,03	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,65	3,04	-0,39	F	4,56	3,16	1,40
NO <sub>3</sub>	3,47	4,54	-1,07	ClO <sub>3</sub>	5,71	5,95	-0,24	ClO <sub>3</sub>	7,33	5,95	1,38
Cl	1,88	3,02	-1,14	NO <sub>3</sub>	4,20	4,54	-0,34	NO <sub>3</sub>	5,95	4,54	1,41
Br	5,65	6,68	-1,03	Cl	2,60	3,02	-0,42	Cl	4,38	3,02	1,36
J	9,17	10,27	-1,10	Br	6,36	6,68	-0,32	Br	8,08	6,68	1,40
Mittel:		-1,05		J	9,96	10,27	-0,31	J	11,52	10,27	1,25
Ag				OH	3,16	3,40	-0,24	OH	4,88	3,40	1,48
F	13,13	3,16	9,97	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	5,25	5,77	-0,52	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	7,09	5,77	1,32
NO <sub>3</sub>	14,61	4,54	10,07	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub>	5,95	6,38	-0,43	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub>	7,72	6,38	1,34
Mittel:		10,02		Mittel:		-0,35		Mittel:		1,32	
$\frac{1}{2}$ Mg				$\frac{1}{2}$ Zn				$\frac{1}{2}$ Cu			
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,36	3,04	1,32	ClO <sub>3</sub>	9,46	5,95	3,51	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6,66	3,04	3,62
ClO <sub>3</sub>	7,34	5,95	1,39	NO <sub>3</sub>	8,09	4,54	3,55	ClO <sub>3</sub>	9,63	5,95	3,68
NO <sub>3</sub>	5,82	4,54	1,28	Cl	6,78	3,02	3,76	NO <sub>3</sub>	8,14	4,54	3,60
Cl	4,40	3,02	1,38	Mittel:		3,61		Cl	6,63	3,02	3,61
Br	7,95	6,68	1,27	$\frac{1}{2}$ Cd				Mittel:		3,61	
J	11,61	10,27	1,34	ClO <sub>3</sub>	11,41	5,95	5,46	Tabelle			
$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub> (8,05)	6,38	(1,67)		NO <sub>3</sub>	9,94	4,54	5,40				
Mittel:		1,33		Mittel:		5,43					

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>				ClO <sub>3</sub>				NO <sub>3</sub>			
	$A_s$	$A_{s,n}$	$A_{s,n}$		$A_s$	$A_{s,n}$	$A_{s,n}$		$A_s$	$A_{s,n}$	$A_{s,n}$
Li	2,65	-0,35	3,00	H	4,92	-1,05	5,97	H	3,47	-1,05	4,52
Na	4,44	1,88	3,06	Li	5,71	-0,35	6,06	Li	4,20	-0,35	4,55
NH <sub>4</sub>	1,98	-0,98	2,96	Na	7,33	1,38	5,95	Na	5,95	1,38	4,57
K	5,19	2,10	3,09	K	7,94	2,10	5,84	Ag	14,61	10,02	4,59
$\frac{1}{2}$ Mg	4,36	1,33	3,03	$\frac{1}{2}$ Mg	7,34	1,33	6,01	NH <sub>4</sub>	3,61	-0,98	4,59
$\frac{1}{2}$ Cu	6,66	3,63	3,03	$\frac{1}{2}$ Zn	9,46	3,61	5,85	K	6,72	2,10	4,62
$\frac{1}{2}$ Ca	5,06	2,02	3,04	$\frac{1}{2}$ Cd	11,41	5,42	5,99	Rb	10,75	6,32	4,43
$\frac{1}{2}$ Sr	7,40	4,38	3,02	$\frac{1}{2}$ Cu	9,63	3,63	6,00	$\frac{1}{2}$ Mg	5,82	1,33	4,49
$\frac{1}{2}$ Ba	9,63	6,54	3,09	$\frac{1}{2}$ Ca	7,91	2,02	5,89	$\frac{1}{2}$ Zn	8,09	3,61	4,48
$\frac{1}{2}$ Pb	13,40	10,34	3,06	$\frac{1}{2}$ Sr	10,31	4,38	5,93	$\frac{1}{2}$ Cd	9,94	5,43	4,51
Mittel:		3,04		$\frac{1}{2}$ Ba	12,47	6,54	5,93	$\frac{1}{2}$ Cu	8,14	3,63	4,51
JO <sub>3</sub>				Mittel:		5,95		$\frac{1}{2}$ Ca	6,57	2,02	4,53
H	15,34	-1,05	16,39	F				$\frac{1}{2}$ Sr	8,98	4,38	4,60
Li	15,99	-0,35	16,34	Na	4,56	1,38	3,18	$\frac{1}{2}$ Ba (10,76)	6,54	(4,22)	
K	18,20	2,10	16,10	Ag	18,13	10,02	3,11	$\frac{1}{2}$ Pb	14,87	10,34	4,53
Mittel:		16,28		NH <sub>4</sub>	2,22	-0,98	3,20	Mittel:		4,54	
				K	5,24	2,10	3,14	CNS			
				Mittel:		3,16		NH <sub>4</sub>	1,89	-0,98	2,87
								K	5,04	2,10	2,94
								Mittel:		2,96	



71.

NH <sub>4</sub>				K				Rb			
A <sub>s</sub>	A <sub>s,a</sub>	A <sub>s,N</sub>		A <sub>s</sub>	A <sub>s,a</sub>	A <sub>s,N</sub>		A <sub>s</sub>	A <sub>s,a</sub>	A <sub>s,N</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1,98	3,04	-1,04	JO <sub>2</sub>	18,20	16,28	1,92	NO <sub>2</sub>	10,75	4,55	6,20
F	2,22	3,16	-0,94	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	5,19	3,04	2,15	Cl	9,36	3,02	6,34
CNS	1,89	2,90	-1,01	F	5,24	3,16	2,08	Br	13,03	6,68	6,35
NO <sub>2</sub>	3,61	4,54	-0,95	CIO <sub>2</sub>	7,94	5,95	1,99	J	16,56	10,27	6,29
Cl	2,04	3,02	-0,98	CNS	5,04	2,90	2,14	1/2 SO <sub>4</sub>	12,20	5,77	6,43
Br	5,73	6,68	-0,95	NO <sub>2</sub>	6,72	4,54	2,18	Mittel: 6,32			
J	9,22	10,27	-1,05	Cl	5,14	3,02	2,12				
1/2 SO <sub>4</sub>	4,85	5,77	-0,92	Br	8,85	6,68	2,17				
Mittel: -0,98				J	12,40	10,27	2,13				
				OH	5,39	3,40	1,99				
				1/2 SO <sub>4</sub>	7,88	5,77	2,11				
				1/2 CrO <sub>4</sub>	8,61	6,38	2,23				
				Mittel: 2,10							
1/2 Ca				1/2 Sr				1/2 Ba			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	5,06	3,04	2,02	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	7,40	3,04	4,36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	9,63	3,04	6,59
CIO <sub>2</sub>	7,91	5,95	1,96	CIO <sub>2</sub>	10,31	5,95	4,36	CIO <sub>2</sub>	12,47	5,95	6,52
NO <sub>2</sub>	6,57	4,54	2,03	NO <sub>2</sub>	8,98	4,54	4,44	NO <sub>2</sub>	(10,76)	4,54	(6,22)
Cl	4,97	3,02	1,95	Cl	7,36	3,02	4,34	Cl	9,62	3,02	6,60
Br	8,73	6,68	2,05	Br	10,95	6,68	4,27	Br	13,14	6,68	6,46
J	12,35	10,27	2,08	J	14,76	10,27	4,49	J	16,86	10,27	6,59
1/2 CrO <sub>4</sub> (8,37)		6,38	(1,99)	Mittel: 4,38				OH	9,86	3,40	6,46
Mittel: 2,02								Mittel: 6,54			

72.

Cl				Br				J			
A <sub>s</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>s,N</sub>	A <sub>s,a</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>s,N</sub>	A <sub>s,a</sub>		A <sub>s</sub>	A <sub>s,N</sub>	A <sub>s,a</sub>	
H	1,88	-1,05	2,93	H	5,65	-1,05	6,70	H	9,17	-1,05	10,22
Li	2,60	-0,35	2,95	Li	6,36	-0,35	6,71	Li	9,96	-0,35	10,31
Na	4,38	1,88	3,00	Na	8,08	1,38	6,70	Na	11,52	1,38	10,14
NH <sub>4</sub>	2,01	-0,98	3,02	NH <sub>4</sub>	5,73	-0,98	6,71	NH <sub>4</sub>	9,22	-0,98	10,20
K	5,14	2,10	3,04	K	8,85	2,10	6,75	K	12,40	2,10	10,30
Rb	9,36	6,32	3,04	Rb	13,03	6,32	6,71	Rb	16,56	6,32	10,24
Cs	13,60	(10,58)	—	1/2 Mg	7,95	1,33	6,62	1/2 Mg	11,61	1,33	10,27
1/2 Mg	4,40	1,33	3,07	1/2 Ca	8,73	2,02	6,71	1/2 Ca	12,35	2,02	10,33
1/2 Zn	6,78	3,61	3,17	1/2 Sr	10,95	4,38	6,57	1/2 Sr	14,76	4,38	10,38
1/2 Cu	6,63	3,63	3,00	1/2 Ba	13,14	6,54	6,60	1/2 Ba	16,86	6,54	10,32
1/2 Ca	4,97	2,02	2,95	Mittel: 6,68				Mittel: 10,27			
1/2 Sr	7,36	4,38	2,98								
1/2 Ba	9,62	6,54	3,08								
Mittel: 3,02				1/2 SO <sub>4</sub>				1/2 CrO <sub>4</sub>			
				Li	5,25	-0,35	5,60	Li	5,95	-0,35	6,30
				Na	7,09	1,38	5,71	Na	7,72	1,38	6,34
				NH <sub>4</sub>	4,85	-0,98	5,87	K	8,61	2,10	6,51
				K	7,88	2,10	5,78	1/2 Mg	(8,05)	1,33	(6,72)
				Rb	12,20	6,32	5,88	1/2 Ca	(8,37)	2,02	(6,35)
Mittel: 3,40				Mittel: 5,77				Mittel: 6,38			

4. Das jetzt vorliegende stark erweiterte und vielfach verbesserte Beobachtungsmaterial bestätigt nun im wesentlichen die Schlußfolgerungen der ersten Mitteilung. Insbesondere zeigt sich die lineare Abhängigkeit der prozentischen äquivalenten Dichteänderung  $\Delta$ , von der Äquivalentleitfähigkeit, bzw. dem Dissoziationsgrade nach Gleichung (1b) erfüllt für alle untersuchten Salze aus ein- und einwertigen oder ein- und zweiwertigen Ionen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen. Allerdings ist nicht zu verkennen, daß bei manchen dieser Salze die Abweichungen einen systematischen Gang zeigen, der den stärkeren Abweichungen der zwei- und zweiwertigen Salze entspricht (vgl. p. 901 der ersten Mitteilung). Hierzu gehören besonders (vgl. die Tabellen)  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; sonst halten sich die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten von  $\Delta$ , meist innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die bei den kleinsten Konzentrationen naturgemäß größere Abweichungen zulassen; eine Ausnahme machen die höheren Konzentrationen, falls diese der Sättigung nahe kommen. Daß andererseits auch für manche Salze aus zwei- und zweiwertigen Ionen die Beziehung (1b) noch sehr nahe erfüllt ist, zeigt das Beispiel von  $\text{MgCrO}_4$  (wie auch  $\text{CaCrO}_4$  nach Beobachtungen von Grüneisen).

Besser noch als früher bestätigen ferner die Beobachtungen das Gesetz der Additivität der Ionenkonstanten  $A_i$ , wie die Tab. 71—72 ausweisen. Dieselben sind so angeordnet, daß sie für die einzelnen Salzgruppen mit gemeinsamem Kation bzw. Anion neben den Ionenkonstanten  $A_i$  der Salze den Ionenmodul  $A_{i,a}$  bzw.  $A_{i,k}$  und die Differenz

$$A_i - A_{i,a} = A_{i,k} \quad \text{bzw.} \quad A_i - A_{i,k} = A_{i,a}$$

bringen. Die Ionenmoduln sind auf derselben Grundlage, wie in der ersten Mitteilung (p. 897—898) unter möglichster Ausgleichung der Beobachtungsfehler abgeleitet (Tab. 30', p. 765, gibt eine Zusammenstellung derselben).

Die gute Übereinstimmung in den Werten der letzten Spalten der Tab. 71—72 spricht für die Genauigkeit der erhaltenen Ionenmoduln, die für eine größere Anzahl namentlich der einwertigen Ionen auf einige Einheiten der letzten mit-

geteilten Stelle zu schätzen ist; bei einigen mag die vorletzte Stelle noch unsicher sein.<sup>1)</sup>

Dagegen haben sich nicht bestätigt gefunden die Folgerungen, die ich auf p. 898—899 der ersten Mitteilung aus der Beziehung zwischen der Differenz  $A_s - B_s$  und der äquivalenten Leitfähigkeit  $A_0$  gezogen hatte.  $\text{LiJO}_3$  mit seinem kleinen Werte von  $A_0$  weist einen verhältnismäßig hohen Wert von  $A_s - B_s$  auf, und es hat sich von der sonst bestätigten Regel, daß  $A_s - B_s$  positiv ist, im HJ wenigstens eine Ausnahme gefunden, bei der  $A_s - B_s$  einen, wenn auch kleinen negativen Wert hat, der Ionenzerfall also mit einer Volumvermehrung verbunden ist (vgl. weiter unten p. 763).

In bezug auf die Dichte- bzw. Volumenänderungen der unzersetzten Moleküle bei der Auflösung, wie sie sich durch die Vergleichung von  $B_s$  mit der Größe

$$D_s = \frac{M(s_1 - 1)}{10 s_1}$$

$M$  Äquivalentgewicht,  $s_1$  Dichte des ungelösten Salzes, vgl. p. 889 der ersten Mitteilung ergibt, läßt sich jetzt zusammenfassend folgendes aussagen.

Wir haben, wie früher, drei Klassen von Körpern zu unterscheiden, je nachdem bei der Auflösung eine Volumvermehrung ( $B_s < D_s$ ), keine merkliche Volumänderung oder eine Volumverminderung ( $B_s > D_s$ ) eintritt.

So weit das noch lückenhafte und vielfach unsichere Beobachtungsmaterial über die Dichten der festen Körper reicht, darf man der ersten Klasse zurechnen: die Salze des Li (mit Ausnahme des Sulfats),  $\text{NH}_4$ , K (außer dem Fluorid und Jodat), Rb, sowie das einzige untersuchte Cäsiumsalz; bei ihnen tritt eine Volumenzunahme der unzersetzten Moleküle beim Übergang in die Lösung ein, die bei den Lithiumsalzen gering ist, in der vorstehenden Reihenfolge aber durchschnitt-

1) Das Gesetz der Additivität der Ionenmoduln wird so genau erfüllt, daß man berechtigt ist, bei größeren Abweichungen an der Genauigkeit der Beobachtungen zu zweifeln. Ich bin in der Tat auf diese Weise auf die Unrichtigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmungen von Franz (vgl. p. 742) und von Long aufmerksam geworden (vgl. Ann. d. Phys. 31. p. 1064. 1910).

lich wächst und für das Cäsiumchlorid am größten ist; es sei auch erwähnt, daß in derselben Reihenfolge die Größe  $A_s - B_s$  anwächst. Die Salze dieser Gruppe sind durch geringere Affinität zum Wasser ausgezeichnet (die beim Li noch am größten ist) und kristallisieren bei  $18^\circ$  aus der wässerigen Lösung ohne Kristallwasser aus. Man hat wohl bei ihnen eine Auflockerung des Moleküls im Wasser anzunehmen.

Der zweiten Klasse sind zuzurechnen ein Teil der Natriumsalze, nämlich die ohne Kristallwasser bei gewöhnlicher Temperatur ausfallenden (das Chlorat, Nitrat, Chlorid und Jodid), ferner  $\text{AgNO}_3$  und einige Salze zweiwertiger Kationen, die sich ebenso verhalten, wie  $\text{CaJ}_2$ , oder eine geringe Wasseraffinität haben, wie  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{BaJ}_2$ ; auch  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  gehört noch hierher.

Zur dritten Klasse, die beim Auflösen eine Kontraktion ergeben, gehören die übrigen Salze; es sind dies zumeist solche mit starker Wasseraffinität, wie auch namentlich die Säuren, aber auch einige andere, wie  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und die Fluoride (von Na, K, Ag). Bei den ersteren ergibt sich nun weiter, daß in der Mehrzahl der Fälle das Volumen des gelösten Moleküls nahe gleich ist dem des festen, kristallwasserhaltigen, und es liegt der Schluß nahe, daß diese Moleküle auch in der Lösung das Kristallwasser binden, wie ich schon früher betont habe. Für eine größere Zahl von Salzen ist die Dichte der Kristalle mit verschiedenen Mengen Kristallwasser noch nicht genügend untersucht. Für die sechs untersuchten Säuren würde sich aus den Größen  $B_s$  die Bindung von Hydratwasser in den nachstehend angegebenen Mengen berechnen lassen:

$\text{HClO}_3$	7 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}$	3 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{HJO}_3$	5 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{HBr}$	4 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{HNO}_3$	4 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{HJ}$	4 $\text{H}_2\text{O}$ .

Berücksichtigt man die hier angeführten Tatsachen, so wird man bezüglich der durch die Ionenspaltung bewirkten und durch  $A_s - B_s$  dargestellten Dichteänderung zu folgender Auffassung geführt.

1. Die Spaltung der Moleküle bei der Ionisation wird im allgemeinen wie sonstige Dissoziationen zu einer Volumvermehrung, also Dichteverminderung führen.

2. Die Hydratation der Ionen ergibt eine Dichtevermehrung.

3. Sofern auch die Moleküle bereits hydratisiert sind, kommt die entsprechende Dichtevermehrung von der unter 2. in Abzug.

Daraus ergibt sich nämlich:

1. Die stärkste Dichtevermehrung bei der Ionisation, also die größten Werte von  $A_s - B_s$ , werden bei gleicher Ionenhydratation die Salze aufweisen, deren Moleküle beim Lösen bereits aufgelockert und nicht hydratisiert sind. Das ist nach vorstehendem in besonders hohem Maße bei den Salzen des Cäsiums und Rubidiums, in geringerem bei denen des Kaliums und Ammoniums der Fall. Die höchsten Werte von  $A_s - B_s$  findet man in der Tat nach Tab. 29<sup>1</sup> bei CsCl und bei  $Rb_2SO_4$  (3,24 und 3,36), und diese Werte nehmen bei den nichthydratisierten Salzen in der Reihenfolge: Cs, Rb, K  $NH_4$ , Li ab, in der auch die Auflockerung der Moleküle kleiner wird. Allerdings kommt hinzu, daß auch die Dichtezunahme der Ionen durch Hydratation wahrscheinlich in derselben Folge abnimmt (vgl. p. 896 der ersten Mitteilung).

2. Bei starker Hydratisierung der Moleküle und schwacher der Ionen wird die Ionisierung mit einer Dichteabnahme verbunden sein können; in diesem Falle muß  $A_s < B_s$  sein. Das trifft zu für HJ, wie oben bemerkt. Auch bei den anderen Säuren — mit Ausnahme von  $HJO_3$  — sind die Werte von  $A_s - B_s$  zwar positiv, aber ungewöhnlich klein.

3. Bezüglich des Temperatureinflusses auf die Dichtevermehrung  $B_s$  durch die Moleküle läßt sich folgendes aussagen. Aus den vorliegenden Beobachtungen über die Temperaturänderung des elektrischen Leitvermögens der wässerigen Salzlösungen läßt sich schließen, daß in niedrigen Temperaturen die Ionisation mit steigender Temperatur meist abnimmt (also unter Wärmeabgabe erfolgt). Man darf wohl annehmen, daß das gleiche für die Auflockerung der Moleküle beim Auflösen gilt, daß also die dadurch bedingte Volumvermehrung beim Auflösen mit steigender Temperatur geringer wird. Bei Salzen mit nicht hydratisierten Molekülen wird daher der Dichtezuwachs  $B_s$  mit steigender Temperatur größer werden. Das trifft in der Tat zu für die Halogensalze des Kaliums nach

neuen Versuchen von Hrn. Clausen.<sup>1)</sup> So ergaben sich folgende Werte:

	$B_s$		$D_s$
	6°	30°	
KCl	2,0	3,22	3,71
KBr	5,70	7,01	7,48
KJ	9,11	10,88	11,20

Die  $B_s$ -Werte zeigen also eine beträchtliche Zunahme mit steigender Temperatur und nähern sich damit zugleich den Werten von  $D_s$ . Bei noch höheren Temperaturen würde sich das vielleicht umkehren können.

Bei den hydratisierten Molekülen kann dieser Einfluß kompensiert und überkompensiert werden. Nach Hrn. Clausens Beobachtungen nimmt nämlich die Größe  $A_s$  mit steigender Temperatur durchweg ab in so beträchtlichem Maße (bei  $\text{NaNO}_3$ , z. B. von 6,34 bei 6° auf 5,77 bei 30°), daß es nicht auf Wärmeausdehnung zurückgeführt werden kann, sondern einer Abnahme der Wasserbindung zugeschrieben werden muß. Es liegt nahe, auch für die Moleküle das gleiche, eine Abnahme der Hydratation mit steigender Temperatur anzunehmen, was auch eine Abnahme von  $B_s$  bedingen würde.

In der Tat hat Hr. Clausen eine solche festgestellt für die Chloride und Chlorate von Na, Ba, Cu und für die Nitrate von Na, Mg, Ca. Diese Abnahmen sind aber, was nach den obigen Ausführungen zu erwarten ist, viel kleiner, als die Zunahmen bei den Kaliumsalzen (sie betragen nur 0,1 bis 0,2 zwischen 6° und 30°) und ergeben ebenfalls meist eine größere Annäherung von  $B_s$  an  $D_s$  bzw.  $D'_s$  mit steigender Temperatur.

Unsere Annahmen sind also mit der Erfahrung durchweg in guter Übereinstimmung.

5. In Tab. 30<sup>i</sup> (p. 765) sind die Werte der Ionenmodul aus Tab. 71 u. 72 mit den Äquivalentgewichten  $M$  zusammengestellt, geordnet nach Kationen und Anionen, einwertigen und zweiwertigen, einatomigen und mehratomigen.

1) H. Clausen, Ann. d. Phys. 37. p. 51. 1912.

Tabelle 30<sup>1</sup>.

	<i>M</i>	<i>A<sub>z</sub></i>	<i>A<sub>z</sub>'</i>		<i>M</i>	<i>A<sub>z</sub></i>	<i>A<sub>z</sub>'</i>
H	1,008	-1,05	-0,94	$\frac{1}{2}$ Mg	12,16	1,33	1,32
Li	7,00	-0,35	-0,32	$\frac{1}{2}$ Cd	56,24	5,43	5,42
Na	23,00	1,38	1,33	$\frac{1}{2}$ Ca	20,04	2,02	2,05
Ag	107,88	10,02	10,05	$\frac{1}{2}$ Sr	43,81	4,38	4,27
NH <sub>4</sub>	18,04	-0,98	—	$\frac{1}{2}$ Ba	68,68	6,54	6,58
K	39,10	2,10	2,10	$\frac{1}{2}$ Zn	32,68	3,61	3,68
Rb	85,45	6,32	6,31	$\frac{1}{2}$ Cu	31,79	3,63	3,60
Cs	132,81	10,58	10,61	$\frac{1}{2}$ Pb	103,55	10,34	10,31
		<i>A<sub>z</sub></i>	<i>A<sub>z</sub>'</i>			<i>A<sub>z</sub></i>	
F	19,0	3,16	—	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,02	3,04	
Cl	35,46	3,02	3,04	JO <sub>3</sub>	174,92	16,28	
Br	79,92	6,68	6,59	ClO <sub>3</sub>	83,46	5,95	
J	126,92	10,27	10,35	NO <sub>3</sub>	62,01	4,54	
				CNS	58,08	2,90	
				OH	17,01	3,40	
				$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	48,03	5,77	
				$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub>	58,00	6,38	

Einfache Beziehungen der Moduln untereinander sind am ersten für die einatomigen zu erwarten. Diese wollen wir daher näher ins Auge fassen.

Wie unmittelbar ersichtlich ist, wachsen die Moduln im allgemeinen mit steigendem Äquivalentgewicht. Die graphische Darstellung<sup>1)</sup> zeigt, daß die Moduln sich gruppenweise als lineare Funktionen des Äquivalentgewichtes mit ziemlich guter Annäherung darstellen lassen.

Die Gruppen und die betreffenden linearen Beziehungen sind die folgenden:

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. Li, Na, Ag   | $A_{z,n} = -1,04 + 0,1028 M,$ |
| 2. K, Rb, Cs  | $A_{z,n} = -1,45 + 0,0908 M,$ |
| 3. $\frac{1}{2}$ Mg, $\frac{1}{2}$ Ca, $\frac{1}{2}$ Sr, $\frac{1}{2}$ Cd, $\frac{1}{2}$ Ba | $A_{z,n} = 0,19 + 0,093 M,$   |
| 4. $\frac{1}{2}$ Cu, $\frac{1}{2}$ Zn, $\frac{1}{2}$ Pb                                     | $A_{z,n} = 0,63 + 0,0935 M,$  |
| 5. Cl, Br, J  | $A_{z,n} = 0,20 + 0,080 M.$   |

1) Vgl. hierzu S. Tereschin, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12. p. 50. 1910; A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 31. p. 1063. 1910.

Der ersten Gruppe schließt sich mit geringerer Annäherung auch H an; der Modul für F fällt ganz heraus in dieser Darstellung. Tab. 30I enthält unter  $A'_{sk}$  und  $A'_{sa}$  die nach vorstehenden Formeln berechneten Werte.

Es fällt dabei auf, daß die zweiwertigen Kationen durchweg erheblich höhere Moduln haben als die einwertigen bei demselben Äquivalentgewicht. Für  $M = 50$  würde der Ionenmodul sein

in Gruppe	1	2	3	4
$A_{sk}$	4,10	3,09	4,84	5,30

also

für ein einwertiges Kation im Mittel	3,60
„ „ zweiwertiges „ „ „	5,07
mit einem Unterschiede von	1,47

Man könnte daraus zunächst auf die Mitwirkung elektrischer Kräfte bei den Ionenmoduln der Dichte ebenso wie bei denen der Oberflächenspannung schließen.<sup>1)</sup> Es würde sich dabei um die Wasserverdichtung durch die Ionen handeln. Eine Verdichtung durch Elektrostriktion würde derartiges ergeben. Denn da in der Volumeneinheit äquivalenter Lösungen die Zahl der zweiwertigen Ionen halb so groß ist, wie die der einwertigen, wegen der doppelten Ladung aber jedes der ersteren die vierfache Wirkung eines einwertigen Ions hat, so würde die Gesamtwirkung im Mittel doppelt so groß sein in einer Lösung zweiwertiger Ionen, wie in einer äquivalenten Lösung einwertiger unter übrigens gleichen Umständen.

Indessen ist zu berücksichtigen, daß die Metalle der zweiwertigen Ionen gegenüber denen der einwertigen eine durchschnittlich stärkere Raumerfüllung (kleineres Äquivalentvolumen im Verhältnis zum Äquivalentgewicht) haben. Die Größe  $D_{sk}$  ist für ein Äquivalent der acht zweiwertigen Kationen im Mittel 3,6 bei einem Äquivalentgewicht von 46,1, für die sieben einwertigen Kationen ist  $D_{sk}$  im Mittel nur 2,4 (mittleres Äquivalentgewicht 57,6); der Unterschied der beiden  $D_{sk}$ -Werte, der, auf gleiches

1) Vgl. die zweite Mitteilung dieser Reihe, Ann. d. Phys. 33. p. 145. 1910.



Äquivalentgewicht bezogen, noch größer sein würde, erreicht schon nahezu den obigen Unterschied der  $A_{s,k}$ -Werte, so daß man hieraus nicht auf eine merkliche Mitwirkung der Elektrostriktion schließen kann.

Nicht ohne Interesse ist es aber, auch die Kontraktion durch Wasserbindung im einzelnen zu berechnen, unter der Annahme, daß die Ionen in der Lösung dieselbe Raumerfüllung haben, wie die Atome im festen (bzw. flüssigen) Aggregatzustand, einer allerdings willkürlichen Voraussetzung.

Diese Kontraktionen (in Prozenten des gesamten Lösungsvolumens für normale Lösungen) wäre dann nämlich

$$E_{s,k} = A_{s,k} - D_{s,k}$$

für die Kationen und entsprechend für die Anionen, wobei wieder  $D_{s,k}$  aus dem Äquivalentgewicht  $M$  und dem spezifischen Gewicht  $s_1$  des betreffenden Elementes im festen (eventuell flüssigen) Zustand nach der Gleichung

$$D_{s,k} = \frac{M}{10} \cdot \frac{s_1 - 1}{s_1} = \frac{1}{10} \left( M - \frac{M}{s_1} \right)$$

zu berechnen ist.

Die folgende Tab. 73 gibt eine Zusammenstellung der betreffenden Größen für die einatomigen Ionen.

Tabelle 73.

	$M$	$s_1$	$\frac{M}{s_1}$	$D_{s,k}$	$A_{s,k}$	$E_{s,k}$
H	1,01	0,086	11,7	-1,07	-1,05	0,02
Li	7,0	0,59	11,9 <sup>1)</sup>	-0,49	-0,35	0,14
Na	23,00	0,98	23,5	-0,05	1,38	1,43
Ag	107,88	10,5	10,3	9,76	10,02	0,26
K	39,10	0,87	45,0	-0,59	2,10	2,69
Rb	85,45	1,52	56,2	2,92	6,32	3,40
Cs	132,81	1,88	70,7	6,21	10,58	4,37

1) Nach F. Haber (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 1130. 1911) ist für Li  $M/s_1 = 13,1$ , was  $D_{s,k} = -0,61$  und  $E_{s,k} = 0,26$  ergeben würde.

Tabelle 73 (Fortsetzung).

	$M$	$s_1$	$\frac{M}{s_1}$	$D_{,a}$	$A_{,a}$	$E_{,a}$
$\frac{1}{2}$ Mg	12,16	1,74	6,99	0,52	1,83	0,81
$\frac{1}{2}$ Zn	32,68	7,1	4,60	2,81	3,61	0,80
$\frac{1}{2}$ Cd	56,24	8,6	6,54	4,97	5,43	0,46
$\frac{1}{2}$ Cu	31,79	8,9	3,57	2,82	3,63	0,81
$\frac{1}{2}$ Ca	20,04	1,58	12,68	0,74	2,02	1,28
$\frac{1}{2}$ Sr	43,81	2,54	17,25	2,66	4,38	1,72
$\frac{1}{2}$ Ba	68,68	3,75	18,32	5,04	6,54	1,50
$\frac{1}{2}$ Pb	103,55	11,3	9,16	9,44	10,34	0,90
				$D_{,a}$	$A_{,a}$	$E_{,a}$
F	19,0	1,14	16,7	0,23	3,16	2,93
Cl	35,46	1,71	20,7	1,48	3,02	1,54
Br	79,92	3,19	25,1	5,48	6,69	1,20
J	126,92	4,66	27,2	9,97	10,27	0,30

Diese Zahlen können nur einen ungefähren Anhalt für die Größe der auftretenden Kontraktionen liefern, da die Grundlage der Berechnung unsicher, es nämlich durchaus zweifelhaft ist, ob die Ionen in der Lösung dasselbe Volumen haben, wie die Atome in den festen Elementen.

Seit H. Schröders Untersuchungen weiß man, daß die Elemente in den Verbindungen ein beträchtlich anderes Volumen haben, als im freien Zustand, die Alkalimetalle, sowie Cl und Br ein kleineres, J ein größeres. Wenn wir die Hydratation der Ionen als eine Art *chemischer* Bindung auffassen, müssen wir ähnliches, also eine Verkleinerung des Atomvolumens für die Alkalimetalle, Cl und Br, eine Vergrößerung für J annehmen. Die Wasserkontraktion der Ionen wäre dann nicht gleich  $E_{,k}$  oder  $E_{,a}$ , sondern gleich diesen um die Ionenkontraktion verminderten Werten, und zwar wären die Werte von  $E_{,k}$  für Li, Na, K, Rb, Cs in zunehmendem Maße (zum Teil beträchtlich) zu vermindern, etwas weniger die  $E_{,a}$  für Cl und Br, während der für J zu vermehren wäre. Damit ist in Übereinstimmung, daß die Summe  $E_{,k} + E_{,a}$  für KCl und KBr (4,2 und 3,9) größer ist, als die maximale Kontraktion bei der Ionisierung  $A_{,} - B_{,}$  bei tiefer Temperatur

(3,9 und 3,4 nach Clausen), für KJ dagegen kleiner (3,0 gegen 3,8).

Auf jeden Fall bleibt es bemerkenswert, daß den Ionen die Eigenschaft der Wasserbindung auch dann zukommt, wenn sie ihren Verbindungen fehlt.

Um aus den Werten für die Wasserkontraktion durch die Ionen auf die ungefähre Zahl der gebundenen Wassermoleküle einen Schluß zu ziehen, kann man etwa die Kontraktion bei der Kristallwasserbindung durch die festen Salze heranziehen. Diese Kontraktion beträgt im Mittel etwa 3,5 ccm für die Bindung von 1 g-Mol. Kristallwasser. Nach den Zahlen für die  $E$ , in Tab. 73, welche die prozentische Dichteänderung durch Kontraktion in 1 Liter normaler Ionenlösung geben, so daß  $10 E_{\text{K}}$  bzw.  $10 E_{\text{L}}$  die Volumenänderung in ccm pro g-Äqu. geben, würden danach von 1 g-Ion 1 bis höchstens 13 (bei Cs) g-Mol. Wasser gebunden werden und mit Rücksicht auf die vorhergehenden Ausführungen dürfte die Maximalzahl bedeutend herabzusetzen sein, so daß im Mittel vielleicht nicht mehr als 3–4 g-Mol. Wasser durch 1 g-Ion zur Bindung gelangen. Das würde ich auch aus anderen Gründen für eine wahrscheinliche Zahl halten. Ich denke an anderer Stelle hierauf noch näher einzugehen.

Wenn auch die Schlußfolgerungen dieses Abschnittes mit Rücksicht auf die vielen sie beschränkenden „wenn“ nur mit Vorsicht aufzunehmen sind, so darf doch darauf noch hingewiesen werden, daß sie auf demselben Boden erwachsen sind, der sich auch in anderer Hinsicht, auf dem Gebiet der nichtwässerigen Mischungen; fruchtbar erwiesen hat<sup>1)</sup>, auf der Annahme nämlich, daß Volumenänderungen bei Mischung oder Lösung immer für molekulare Umlagerungen und Änderungen zeugen.

6. Eine nähere Betrachtung der Ionenmoduln in Tab. 30<sup>1</sup> p. 765 ergibt noch eine andere einfache zusammenfassende Darstellung der Moduln für die einwertigen Ionen. Wie leicht zu erkennen, sind die Differenzen derselben sehr nahe ganze Vielfache von 0,7; und da der kleinste Modul (dem absoluten Werte nach) wiederum die Hälfte dieser Zahl ist, müssen sich die

1) W. Deutschmann, Inaug.-Diss., Berlin 1911.

übrigen als ganze Vielfache von 0,35 darstellen lassen. Mit welcher Genauigkeit das der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 74.

	$A_{k,k}$	$n \cdot 0,35$	$n$
H	- 1,05	- 1,05	- 3
Li	- 0,35	0,35	- 1
Na	1,38	1,40	+ 4
K	2,10	2,10	+ 6
Rb	6,32	6,30	+ 18
Ag	10,02	10,15	+ 29
Cs	10,58	10,50	+ 30
F	3,16	3,15	+ 9
Cl	3,02	3,15	+ 9
Br	6,68	6,65	+ 19
J	10,27	10,15	+ 29

Da der Wert von  $A_{k,k}$  für Ag nur aus zwei, der für Cs nur aus einer Beobachtung abgeleitet und daher mit größerer Unsicherheit behaftet ist, ist die Übereinstimmung für die Kationen auffallend gut. Weniger für die Anionen, wo namentlich der Wert für Cl erheblich stärker abweicht, als nach der Genauigkeit der Bestimmung zu erwarten ist.

Dagegen sprechen die einfachen Beziehungen der  $n$ -Werte in den Triaden K, Rb, Cs und Cl, Br, J mit den gleichen Differenzen 12 bzw. 10 für einen inneren Zusammenhang.

Tabelle 75.

	$A_{k,k}$	$n \cdot 0,35$	$n$
$\frac{1}{2}$ Mg	1,33	1,40	4
$\frac{1}{2}$ Zn	3,61	3,50	10
$\frac{1}{2}$ Cd	5,43	5,60	16
$\frac{1}{2}$ Cu	3,63	3,50	10
$\frac{1}{2}$ Ca	2,02	2,10	6
$\frac{1}{2}$ Sr	4,38	4,20	12
$\frac{1}{2}$ Ba	6,54	6,65	19
$\frac{1}{2}$ Pb	10,34	10,50	30

Mit einer allerdings erheblich geringeren Annäherung lassen sich auch die zweiwertigen Kationen dieser Reihe an-

fügen, wie Tab. 75 zeigt, und auch hier wieder in der Triade Mg, Zn, Cd die gleichen Differenzen der  $n$  aufweisend; auch für Ca, Sr, Ba wäre es der Fall, wenn man den Wert  $n = 12$  für Sr mit dem besser stimmenden 12,5 vertauschte. Es sei schon nebenbei hier erwähnt, daß analoge Reihen sich auch für die Ionenmoduln anderer physikalischer Eigenschaften (Lichtbrechung, spezifische Wärme) aufstellen lassen. Der theoretische Zusammenhang ist noch zu ermitteln.

7. Zusammenfassend läßt sich das Ergebnis der vorstehend mitgeteilten Messungen und Überlegungen etwa folgendermaßen aussprechen:

1. Die Dichtemoduln der einwertigen und einatomigen Ionen ordnen sich in einer Reihe, die nach ganzen Vielfachen einer kleineren Zahl fortschreitet. Mit erheblich geringerer Annäherung fügen sich auch die Moduln der zweiwertigen, einatomigen Ionen dieser Reihe an und ein.

Nicht streng bewiesen, aber durch die gute Übereinstimmung mit den Tatsachen einigermaßen wahrscheinlich gemacht, werden die folgenden Sätze.

2. Die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels wirkt nicht nur ionisierend auf die gelösten Moleküle, sondern auch auflockernd auf die nicht ionisierten, besonders bei geringer Wasseraffinität.

3. Moleküle, die im festen Zustande mit Kristallwasser verbunden sind, binden auch in der Lösung Wassermoleküle in mindestens dem gleichen Betrage unter Volumverminderung.

4. Auch die Ionen haben ausnahmslos die Eigenschaft, Wassermoleküle unter Kontraktion zu binden; die Kontraktion betrifft sowohl die Ionen, wie das gebundene Wasser.

5. Eine merkliche Mitwirkung der Elektrostriktion an der Kontraktion durch die Ionen kann aus den vorliegenden Beobachtungen nicht gefolgert werden.

6. Aus der Größe der Kontraktion ist zu schließen, daß von einem Ion im Mittel etwa 3—4 Wassermoleküle gebunden werden.

Rostock, Physikalisches Institut, 10. Januar 1912.

(Eingegangen 13. Januar 1912.)

**7. Über  
die Hydrodynamik des Relativitätsprinzips;  
von Ernst Lamla.**

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

In meiner Berliner Dissertation<sup>1)</sup> habe ich unter Zugrundelegung des Relativitätsprinzips und des Hamiltonschen Prinzips der kleinsten Wirkung die Grundgleichungen der Hydrodynamik vollkommener Flüssigkeiten für adiabatisch-reversible Vorgänge hergeleitet; im folgenden soll der Gedankengang und das Ergebnis der Arbeit kurz angegeben werden. Es sei gleich im voraus bemerkt, daß, wie weiter unten gezeigt wird, die Ergebnisse der Herren von Ignatowsky<sup>2)</sup> und Herglotz<sup>3)</sup>, die noch vor Drucklegung meiner Dissertation ebenfalls die Bewegungsgleichungen hergeleitet haben, bei passender Bezeichnungsänderung mit den meinen übereinstimmen. Wie sich leicht zeigen läßt, kann die Abhängigkeit der Ruhdichte vom Druck nicht ganz beliebig sein; insbesondere kann es keine „inkompressibeln“ Körper geben; an ihre Stelle treten die „Substanzen geringster Kompressibilität“, für die sich eine völlig bestimmte Zustandsgleichung (mit einer willkürlichen Konstanten) ergibt, und die im letzten Teil eine nähere Betrachtung erfahren.

Auf die atomistische und molekulare Struktur der Materie wird keinerlei Rücksicht genommen; die Materie wird als Kontinuum angesehen. Vollkommen heißt eine Flüssigkeit dann, wenn in jedem Punkt der Druck nur von der Dichte und dem Geschwindigkeitszustand abhängt und nach allen Seiten hin der gleiche ist. Es soll ferner vorausgesetzt werden, daß

1) Im folgenden kurz als „Diss.“ zitiert.

2) W. v. Ignatowsky, Physik. Zeitschr. 12. p. 441. 1911.

3) G. Herglotz, Ann. d. Phys. 36. p. 493. 1911.

Energieänderung durch Strahlungsvorgänge und Reibung der Flüssigkeitsteilchen ausgeschlossen sind; es darf auch keinerlei Wärmeleitung vorhanden sein; Verschiedenheiten in der Temperatur zwischen benachbarten Teilchen dürfen sich nicht ausgleichen. Nur solche Prozesse, die auch „im kleinen“ adiabatisch und reversibel verlaufen, sollen im folgenden betrachtet werden.

In der Hydrodynamik pflegt man zwei Arten der Betrachtung durchzuführen. Man kann entweder bestimmte materielle Teilchen herausgreifen und ihre Lagekoordinaten  $x, y, z$  in einem rechtshändigen orthogonalen Koordinatensystem als Funktionen der Zeit  $t$  und der Koordinaten  $\xi, \eta, \zeta$  ihrer Anfangslage bestimmen — substantielle Betrachtung —, oder aber man kann bestimmte Raumpunkte  $x, y, z$  ins Auge fassen und die Geschwindigkeit der Materie in ihnen, Druck usw. als Funktionen von  $t, x, y, z$  darstellen — lokale Betrachtung. — Bei substantieller Betrachtung (unabhängige Variable  $\xi, \eta, \zeta, t$ ) sollen die Differentialquotienten durch gerades  $d$ , bei lokaler Betrachtung (unabhängige Variable  $x, y, z, t$ ) dagegen durch rundes  $\partial$  bezeichnet werden.

Bei der Definition der Dichte werde nicht von der Bewegungsgröße, sondern von einer unveränderlichen „Menge“ ausgegangen. Jedem materiellen Teilchen kann man hier, da es sich ja um adiabatische Vorgänge handelt, eine bestimmte, von der Zeit unabhängige (mit der Entropie zusammenhängende) Konstante  $m$  zuordnen; die Dichte  $k$  definiere man dann durch  $k \cdot d\tau = m = \text{Const.}$ , wobei  $d\tau$  das Volumen bedeutet.

In welchem Zusammenhang diese Konstante  $m$  mit der Bewegungsgröße des Teilchens steht, wird sich später ergeben. Wegen der Unveränderlichkeit des Produktes  $k \cdot d\tau$  gilt die Kontinuitätsgleichung in der Form der alten Mechanik; es ist also, wenn  $D$  die Funktionaldeterminante bedeutet,

$$(1) \quad D = \begin{vmatrix} \frac{dx}{d\xi} & \frac{dx}{d\eta} & \frac{dx}{d\zeta} \\ \frac{dy}{d\xi} & \frac{dy}{d\eta} & \frac{dy}{d\zeta} \\ \frac{dz}{d\xi} & \frac{dz}{d\eta} & \frac{dz}{d\zeta} \end{vmatrix},$$

bei substantieller Differentiation

$$(2) \quad \frac{d(kD)}{dt} = 0,$$

bei lokaler Differentiation

$$(3) \quad \frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial (uk)}{\partial x} + \frac{\partial (vk)}{\partial y} + \frac{\partial (wk)}{\partial z} = 0.$$

#### Herleitung der Bewegungsgleichungen.

Die Herleitung stützt sich auf die Plancksche Arbeit über die Dynamik bewegter Systeme<sup>1)</sup>, zu deren Hauptergebnissen die Tatsache gehört, „daß das kinetische Potential  $H$  und somit auch alle Zustandsgrößen (einer homogenen Substanz) sich unmittelbar als Funktionen der Geschwindigkeit, des Volumens und der Temperatur angeben lassen, sobald sie für die Geschwindigkeit Null als Funktionen des Volumens und der Temperatur bekannt sind“. Man betrachte nun ein unendlich kleines Substanzelement; ein solches kann man als homogen ansehen. Im Fall der Ruhe, also für einen zweiten Lorentzschen Beobachter, für den das Teilchen einen Augenblick ruht, ist der gesamte Zustand durch das Volumen  $d\tau$  und die (absolute) Temperatur  $T'$  gegeben; es ist also das kinetische Potential des Elementes von der Form

$$\bar{H}' = \mathfrak{H}' d\tau' = f(d\tau', T').$$

Statt des Volumens  $d\tau$  kann man auch die Dichte  $k'$  (im oben definierten Sinne) einführen und das kinetische Potential in die Form setzen

$$\bar{H}' = \mathfrak{H}' d\tau' = k' \cdot R(k', T') \cdot d\tau'.$$

Ist nun die Geschwindigkeit des Substanzelementes für das ruhende Bezugssystem  $q$ , so gilt allgemein für sein kinetisches Potential  $\bar{H}$  die Beziehung<sup>2)</sup>

$$\frac{\bar{H}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = \bar{H}' = k' \cdot R(k', T') \cdot d\tau'.$$

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 26. p. 1. § 13. 1908.

2) M. Planck, ebenda § 9.



Da außerdem

$$d\tau' = \frac{d\tau}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \quad T' = \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

ist, so erhält man durch Integration über die gesamte Flüssigkeit als Wert des kinetischen Potentials:

$$(4) \quad H = \int k \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot R \left( k \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}, \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \right) \cdot d\tau.$$

$R$  ist dabei eine vorläufig noch unbekannte Funktion zweier Argumente, die wesentlich auch von der Natur der Flüssigkeit abhängt.

Für reversible Prozesse, die, wie schon gesagt, im Folgenden allein betrachtet werden sollen, gelten allgemein die Helmholtzschen Beziehungen<sup>1)</sup>:

$$(5a) \quad \text{Druck } p = \frac{\partial H}{\partial V},$$

$$(5b) \quad \text{Entropie } S = \frac{\partial H}{\partial T},$$

$$(5c) \quad \text{Energie } E = q \cdot \frac{\partial H}{\partial q} + T \cdot \frac{\partial H}{\partial T} - H.$$

Es werde jetzt eingeführt die „Ruhdichte“  $g$ ,

$$g = k \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}},$$

ferner vorübergehend zur Abkürzung die Bezeichnungen:

$$T = \Theta \cdot \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}},$$

$$\left( \frac{\partial R}{\partial g} \right)_{\Theta} = R_1(g, \Theta), \quad \left( \frac{\partial R}{\partial \Theta} \right)_g = R_2(g, \Theta).$$

Aus den Gleichungen (4) und (5) erhält man dann leicht<sup>2)</sup>

$$(6) \quad p = -g^2 \cdot R_1(g, \Theta),$$

$$(7) \quad S = \int k \cdot d\tau \cdot R_2(g, \Theta),$$

$$(8) \quad E = \int k d\tau \left\{ \frac{-R(g, \Theta)}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - \frac{q^2}{c^2} \cdot k \cdot R_1(g, \Theta) + \frac{T \cdot R_2(g, \Theta)}{1 - \frac{q^2}{c^2}} \right\}.$$

1) M. Planck, ebenda p. 10.

2) Diss. p. 17 u. 18.

Damit sind die Größen, die bei der Anwendung des Hamiltonschen Prinzips und der beiden Hauptsätze der Thermodynamik auftreten, durch  $R$  und seine Ableitungen ausgedrückt.

#### Substantielle Betrachtung.

Der ganze Vorgang soll nicht nur adiabatisch im großen sein, so daß also von außen keine Wärme zugeführt wird, sondern auch adiabatisch im kleinen, d. h. es soll auch zwischen benachbarten Teilchen der Flüssigkeit kein Wärmeaustausch stattfinden. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie erfordert dann, daß die Entropie  $R_2 k d\tau$  jedes Teilchens mit der Zeit konstant bleibt, d. h., da ja  $k d\tau$  für das Teilchen eine Konstante ist, es muß sein

$$\frac{dR_2(g, \Theta)}{dt} = 0.$$

Daraus folgt, da bei der substantiellen Differentiation  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $t$  unabhängige Variable sind,  $R_2(g, \Theta) = f(\xi, \eta, \zeta)$ .

Die Entropie eines Substanzteilchens  $k d\tau$  unterscheidet sich von  $R_2 k d\tau$  höchstens um eine Konstante.  $k d\tau$  war noch nicht näher definiert als dadurch, daß es für jedes Substanzteilchen konstant bleiben soll; man kann nun die Definition dadurch erweitern, daß man festsetzt,  $R_2$  soll für alle Teilchen den gleichen Wert haben. Das bedeutet nichts weiter als die Aufstellung eines bestimmteren Zusammenhanges zwischen Entropie und Substanzmenge.

$$R_2(g, \Theta) = \text{Const.}$$

Diese Gleichung lehrt, daß zwischen  $g$  und  $\Theta$  eine funktionale Beziehung besteht, die man auf die Form

$$\Theta = \Theta(g)$$

bringen kann. Es ist also der Zustand in jedem Punkte bei adiabatischen Prozessen schon durch  $g$  und  $g$  oder  $g$  und  $k$  völlig bestimmt. Insbesondere wird der Druck

$$p = -g^2 R_1(g, \Theta)$$

damit eine Funktion von  $g$  allein. Die Abhängigkeit des Druckes  $p$  von  $g$  wird durch die Natur der Flüssigkeit be-

stimmt. Die Zustandsgleichung für adiabatische Vorgänge im Fall der Ruhe sei  $p = f(k)$ ; so gilt allgemein  $p = f(g)$ . Diese Funktion

$$p = p(g)$$

ist charakteristisch für die jeweils vorgelegte Flüssigkeit; sie ist im folgenden als bekannt anzusehen.

Auch  $R(g, \Theta) = R(g)$  wird eine Funktion von  $g$  allein; setzt man zur Abkürzung

$$\int_{p=0}^p \frac{p}{g^2} dg = F(g),$$

wobei die untere Grenze so zu wählen ist, daß  $F$  für  $p = 0$  verschwindet, so kann man  $R$  sicher auf die Form bringen

$$(9) \quad R(g, \Theta) = G(g) - F(g),$$

wo  $G$  eine noch unbekannte Funktion des einen Argumentes  $g$ ,  $F$  dagegen bekannt ist.

Bei der nötigen Bildung der Variation  $\delta H$  soll zunächst eine „substantielle Betrachtung“ durchgeführt werden, d. h., es werden bestimmte Substanzquanta betrachtet und an ihnen die Variation  $\delta$  derart vorgenommen, daß ein Teilchen mit den Anfangskoordinaten  $\xi, \eta, \zeta$  nach der Zeit  $t$  nicht in die Lage  $x, y, z$  kommt wie bei der wirklichen Bewegung, sondern die Koordinaten  $x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z$  erhält. Für ein solches Substanzteilchen ist  $k d\tau$  konstant, so daß sich schließlich ergibt, wenn man noch

$$\int_{p=0}^p \frac{dp}{g} = P(g), \quad F(g) = P(g) - \frac{p}{g}$$

setzt,

$$\delta H = \int k d\tau \left\{ \left( \frac{P-G}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}} - k \frac{dG}{dg} \right) \frac{q}{c^2} \delta q \right. \\ \left. - \left( \frac{p}{k^2} - \left( 1 - \frac{q^2}{c^2} \right) \frac{dG}{dg} \right) \delta k \right\}.$$

Die bei der virtuellen Verschiebung von außen an dem System geleistete Arbeit (Wärme wird ja nicht zugeführt) ist,

wenn man die Plancksche (nicht die Minkowskische) Definition zugrunde legt:

$$A = \int k d\tau (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) + \int d\sigma p (\cos(n, x)\delta x + \dots).$$

Hierbei bedeutet also  $Xk d\tau$  die  $X$ -Komponente der am Substanteilchen  $k d\tau$  angreifenden Kraft. Zu beachten ist, daß  $k d\tau$  nicht die „träge Masse“ (definiert mit Hilfe der Bewegungsgröße) des Teilchens bedeutet, sondern eine (mit der Entropie zusammenhängende) Konstante.

Nunmehr werde das *Prinzip der kleinsten Wirkung* in der Hamiltonschen Form angewandt. Es lautet

$$\int_{t_0}^{t_1} dt (\delta H + A) = 0.$$

Man hat die obigen Werte für  $\delta H$  und  $A$  einzusetzen und alle auftretenden Variationen auf die unabhängigen  $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$  zurückzuführen. Ist dies geschehen, so hat man in den Raumintegralen sowohl als auch in den Flächenintegralen die Koeffizienten dieser Variationen gleich Null zu setzen.

Wegen der Durchführung der Rechnung verweise ich auf meine Dissertation.<sup>1)</sup> Das Verschwinden der Flächenintegrale erfordert

$$(10) \quad \underline{G = \text{Const.}}$$

Um den Wert von  $G$  zu bestimmen, beachte man, daß nach (9) und (4) allgemein

$$H = \int k d\tau \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot (G - F(g)) \text{ ist.}$$

Für ein Substanzelement, für das  $k d\tau = m$  eine Konstante ist, gilt daher, wenn es sich adiabatisch im Vakuum bewegt, wenn also  $F=0$  ist,

$$H = m G \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}.$$

Die Mechanik lehrt aber<sup>2)</sup>, daß für einen solchen einfachen Massepunkt

$$H = -m c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \text{ ist.}$$

1) Diss. p. 21 ff.

2) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 8. p. 140. 1906.

Durch Vergleich ergibt sich, daß die Konstante  $G$  allgemein den Wert hat

$$(11) \quad G = -c^2.$$

Dies einsetzend, erhält man als Bedingung für das Verschwinden der Koeffizienten von  $\delta x \dots$  in den Raumintegralen die

Bewegungsgleichungen:

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{d(\dot{x}\varepsilon)}{dt} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = X, \\ \frac{d(\dot{y}\varepsilon)}{dt} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot \frac{\partial P}{\partial y} = Y, \\ \frac{d(\dot{z}\varepsilon)}{dt} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} = Z, \end{cases}$$

wobei  $\varepsilon = \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$  ist.

Wie es das Relativitätsprinzip verlangt, entspricht diesen drei auf die Raumkoordinaten bezüglichen Gleichungen eine vierte Gleichung, die sich auf die Zeit bezieht. Führt man nämlich die Minkowskische Vektorsymbolik<sup>1)</sup> und das Differential der „Eigenzeit“

$$dt \cdot \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} = d\tau$$

ein, so lassen sich die Bewegungsgleichungen (12) zusammenfassen<sup>2)</sup> zu der einen

Vektorgleichung:

$$(13) \quad c \cdot \frac{d}{d\tau} \left\{ w \left( 1 + \frac{P}{c^2} \right) \right\} + \text{lor } P - R = 0.$$

Gleichung (13) geht bei einer beliebigen Lorentztransformation  $\Delta$  wieder in sich selbst über. Die vierte der vier in dieser Vektorgleichung enthaltenen Gleichungen lautet

$$\frac{d(c^3\varepsilon)}{dt} - \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial t} = X\dot{x} + Y\dot{y} + Z\dot{z};$$

1) H. Minkowski, Göttinger Nachr. 1908. p. 54. Abgedruckt: Mathem. Annalen 68. p. 472. 1910.

2) Diss. p. 28.

sie enthält das Prinzip von der Erhaltung der Energie<sup>1)</sup>, das demnach mit den Bewegungsgleichungen auf gleicher Stufe steht.

#### Lokale Betrachtung.

Es sollen nun dieselben Gleichungen, die sich soeben ergeben haben, noch einmal auf etwas andere Weise hergeleitet werden, und zwar mit Hilfe lokaler Betrachtungen. Man faßt hier nicht ein bestimmtes Flüssigkeitsteilchen ins Auge, sondern ein im Raum (d. h., im gewählten Bezugssystem) festes Volumenteilchen.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß die Zunahme der Entropie in dem betrachteten festen Volumen während der Zeit  $dt$  genau gleich der durch die einströmende Flüssigkeit mitgebrachten Entropie ist, d. h., mit Rücksicht auf die Gleichung (7)

$$dt \cdot \int d\tau \cdot \frac{\partial (k R_2)}{\partial t} = dt \cdot \int d\sigma k R_2 (u \cos(n, x) + \dots),$$

$$\int d\tau \cdot \left\{ \frac{\partial (k R_2)}{\partial t} + \frac{\partial (u k R_2)}{\partial x} + \frac{\partial (v k R_2)}{\partial y} + \frac{\partial (w k R_2)}{\partial z} \right\} = 0.$$

Das gilt für beliebig kleine Räume; die Funktion unter dem Integralzeichen muß also verschwinden. Daraus folgt dann<sup>2)</sup>

$$\underline{R_2 = \text{Const.}},$$

$R = G(g) - F(g)$  usw. wie früher. Im Hamiltonschen Integral

$$\int_{t_0}^{t_1} dt (\delta H + A) = 0$$

sind unter  $A$  die sämtlichen äußeren Wirkungen zu verstehen; diese bestehen hier aus zwei Teilen:

1. aus der bei der Variation geleisteten Arbeit,
2. aus der Änderung des kinetischen Potentials durch die die Oberfläche durchströmende Flüssigkeit.

Die Koordinaten eines Teilchens, die bei der wirklichen Bewegung zur Zeit  $t$  die Werte  $x, y, z$  haben, mögen bei der

1) Diss. p. 29 ff.

2) Diss. p. 34.

variieren Bewegung zur selben Zeit  $x + \alpha$ ,  $y + \beta$ ,  $z + \gamma$  sein. Dann ist

$$A = \int k d\tau (X\alpha + Y\beta + Z\gamma) + \int d\sigma p (\cos(n, x) \cdot \alpha + \dots) \\ - \int d\sigma g R (\cos(n, x) \cdot \alpha + \dots).$$

Die Variation von  $H$  hat bei lokaler Betrachtung den Wert

$$\delta H = \int d\tau \cdot \delta \left\{ k \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot R \right\}.$$

Alle vorkommenden Variationen sind auf die unabhängigen Variationen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  zurückzuführen, und deren Koeffizienten sind schließlich gleich Null zu setzen. Die Rechnung<sup>1)</sup> führt wieder auf die Gleichungen (12). Da allgemein

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}$$

ist, so lauten die

Bewegungsgleichungen in der Eulerschen Form.

$$(14) \begin{cases} \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial t} + u \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial x} + v \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial y} + w \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial z} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial x} - X = 0, \\ \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial t} + u \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial x} + v \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial y} + w \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial z} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial y} - Y = 0, \\ \frac{\partial(w\varepsilon)}{\partial t} + u \frac{\partial(w\varepsilon)}{\partial x} + v \frac{\partial(w\varepsilon)}{\partial y} + w \frac{\partial(w\varepsilon)}{\partial z} + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial z} - Z = 0, \end{cases}$$

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Zu diesen drei Gleichungen gehört wieder eine vierte, auf die Zeit bezügliche; alle vier lassen sich zusammenfassen zu der Minkowskischen

Vektorgleichung

$$(15) \quad \underline{(w \text{ lor}) [w(c^2 + P)] + \text{lor } P - R = 0}.$$

1) Diss. p. 35 ff.

Multipliziert man die Gleichungen (12) mit bzw.  $dx/d\xi$ ,  $dy/d\xi$ ,  $dz/d\xi$  und addiert, so erhält man drei Gleichungen der Form

$$\sum_{x,y,z} \left( \frac{d(x\varepsilon)}{dt} \cdot \frac{dx}{d\xi} \right) + \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot \frac{dP}{d\xi} = \sum X \frac{dx}{d\xi}.$$

Das sind die *Bewegungsgleichungen in der Lagrangeschen Form*.

**Die Webersche Form der Grundgleichungen und die Helmholtzschen Wirbelsätze.**

Die Lagrangeschen Gleichungen lassen eine identische Umformung zu; man kann sie nämlich schreiben

$$\frac{d}{dt} \left\{ \sum \varepsilon \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dx}{d\xi} \right\} + \frac{d}{d\xi} \left\{ \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot (c^2 + P) \right\} = \sum X \frac{dx}{d\xi}.$$

Haben die Kräfte ein Potential, ist also

$$X = - \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right] \dots, \quad \sum X \frac{dx}{d\xi} = - \frac{dV}{d\xi} \dots,$$

so erhält man die

**Webersche Form der Grundgleichungen:**

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{x,y,z} u\varepsilon \frac{dx}{d\xi} \right\} + \frac{d}{d\xi} \left\{ \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (c^2 + P) + V \right\} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left\{ \sum u\varepsilon \frac{dx}{d\eta} \right\} + \frac{d}{d\eta} \left\{ \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (c^2 + P) + V \right\} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left\{ \sum u\varepsilon \frac{dx}{d\zeta} \right\} + \frac{d}{d\zeta} \left\{ \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (c^2 + P) + V \right\} &= 0, \\ \varepsilon &= \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}. \end{aligned} \right.$$

Die Gleichungen (16) führen unmittelbar auf die Helmholtzschen Wirbelsätze. Man differenziere die dritte Gleichung nach  $\eta$ , die zweite nach  $\zeta$  und subtrahiere:

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{d}{d\eta} \left( \sum u\varepsilon \frac{dx}{d\zeta} \right) - \frac{d}{d\zeta} \left( \sum u\varepsilon \frac{dx}{d\eta} \right) \right\} = 0$$

oder

$$\sum \left( \frac{d(u\varepsilon)}{d\eta} \cdot \frac{dx}{d\zeta} \right) - \sum \left( \frac{d(u\varepsilon)}{d\zeta} \cdot \frac{dx}{d\eta} \right) = A',$$



wobei  $A', B', C'$  nur von  $\xi, \eta, \zeta$ , nicht von  $t$  abhängen. Nach einer einfachen Umrechnung<sup>1)</sup> erhält man

$$(17) \quad \begin{cases} \omega_x = k \left( A \frac{dx}{d\xi} + B \frac{dx}{d\eta} + C \frac{dx}{d\zeta} \right), \\ \omega_y = k \left( A \frac{dy}{d\xi} + B \frac{dy}{d\eta} + C \frac{dy}{d\zeta} \right), \\ \omega_z = k \left( A \frac{dz}{d\xi} + B \frac{dz}{d\eta} + C \frac{dz}{d\zeta} \right), \end{cases}$$

wobei  $A = \frac{1}{2} \cdot A' / kD$  usw. ebenfalls (wegen (2)) von  $t$  unabhängig sind, und wobei die Komponenten der Wirbelgeschwindigkeit definiert sind durch

$$(18) \quad \begin{cases} \omega_x = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial y} - \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial z} \right), \\ \omega_y = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial z} - \frac{\partial(w\varepsilon)}{\partial x} \right), \\ \omega_z = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial x} - \frac{\partial(u\varepsilon)}{\partial y} \right), \quad \varepsilon = \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}. \end{cases}$$

Das Gleichungssystem (17) enthält die Helmholtzschen Wirbelsätze, die also auch in der Relativitätstheorie gelten, sofern man die Wirbelgeschwindigkeit durch (18) definiert. Die Größen  $u\varepsilon \dots$  hängen eng mit der Bewegungsgröße zusammen, die für ein Substanzelement  $k d\tau$  den Wert hat<sup>2)</sup>

$$G = k d\tau \cdot q \cdot \varepsilon.$$

Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren.

Es war das kinetische Potential

$$H = - \int k d\tau \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (c^2 + F).$$

Man betrachte nun ein einzelnes Flüssigkeitsteilchen; für dieses ist  $k d\tau = \mu$  eine Konstante,

$$H = - \mu \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (c^2 + F).$$

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, *Mechanik*, 15. Vorlesung § 3.

2) Vgl. Gl. (19).

Es ergibt sich daher für die *Bewegungsgröße*

$$G = \left( \frac{\partial H}{\partial q} \right)_{x, v},$$

$$(19) \quad G = \frac{\mu q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left( 1 + \frac{P}{c^2} \right).$$

Ferner folgt aus (8), (9) und (11)<sup>1)</sup>

$$E = \mu \left( \frac{c^2 + P}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - \frac{p}{k} \right).$$

Führt man das Ruhvolumen  $V_0$  ein, definiert durch

$$V_0 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} = d\tau = \frac{\mu}{k},$$

so kann man schreiben

$$(20) \quad E = \mu \cdot \frac{c^2 + P}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - p V_0 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}.$$

Die Energie besteht aus  $\frac{\mu c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$  und einem zweiten Teil, der für  $q = 0$  den Wert annimmt

$$E_0 = \mu P - p V_0.$$

Setzt man überall

$$\mu P = E_0 + p V_0$$

ein, so erhält man

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left( \mu + \frac{E_0 + p V_0}{c^2} \right),$$

$$E = \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left( \mu + \frac{E_0}{c^2} \right) + \frac{\frac{q^2}{c^2} \cdot p V_0}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Da der Druck  $p$  gegen Lorentztransformationen invariant, also  $p = p_0$  ist, stimmen diese Ausdrücke genau mit den von Hrn. Einstein angegebenen<sup>2)</sup> überein.

1) Diss. 30ff.

2) A. Einstein, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 4. p. 447. 1911, Gleichungen (16c) und (18c).

Es sei noch ganz kurz darauf hingewiesen, daß die nämlichen Ausdrücke für  $G$  und  $E$  auch von Hrn. Hasenöhrl<sup>1)</sup> ohne Benutzung des Relativitätsprinzips hergeleitet worden sind.

Setzt man die Einsteinschen Ergebnisse voraus, so bieten sich ohne weiteres zwei neue Wege dar, zu den allgemeinen Bewegungsgleichungen zu gelangen. In der alten Mechanik ist die Energie eines ruhenden Teilchens

$$E_0 = \mu \int_{p=0}^p \frac{p}{k^2} dk = \mu \left( -\frac{p}{k} + \int_{p=0}^p \frac{dp}{k} \right),$$

$$E_0 = \mu P_0 - p F_0.$$

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß dieser Ausdruck für ruhende Teilchen auch in der Relativitätstheorie gilt. Tut man dies, so erhält man, da  $P$  eine Invariante, also  $P_0 = P$  ist, aus den Einsteinschen Ausdrücken sofort (19) und (20).

Geht man von (19) aus, so gelangt man sofort zu den Bewegungsgleichungen, legt man (20) zugrunde, so erhält man aus dem Energiesatz eine auf die Zeit bezügliche Gleichung, aus der man ohne weiteres die drei Bewegungsgleichungen, die ihr nach dem Relativitätsprinzip entsprechen müssen, ablesen kann.<sup>2)</sup>

Der Vorzug der oben befolgten Methode beruht vor allem darin, daß sie einzig und allein von dem Hamiltonschen Prinzip ausgeht, und daß sie keinerlei andere Ergebnisse der alten Mechanik voraussetzt und benutzt, deren strenge Gültigkeit doch erst wieder besonders zu prüfen wäre. Denn so einfach die beiden letzten Methoden auch sein mögen, so erscheinen sie mir doch keineswegs völlig einwandfrei. Wenn man nämlich  $E_0$  gleich dem Werte setzt, den die alte Mechanik dafür liefert, so ist und bleibt das nichts weiter als eine zwar naheliegende, aber doch immer unsichere Annahme.

Die Gleichungen der Hydrodynamik sind bereits auch von Hrn. v. Ignatowsky<sup>3)</sup> und von Hrn. Herglotz<sup>4)</sup> hergeleitet

1) F. Hasenöhrl, Wiener Berichte 117. Abteilung 2 a. p. 207. 1908

2) Diss. p. 43 ff.

3) W. v. Ignatowsky, Physik. Zeitschr. 12. p. 441. 1911.

4) G. Herglotz, Ann. d. Phys. 36. p. 493. 1911.

worden. Beide Autoren kommen zu Ergebnissen, die nur scheinbar von den meinigen verschieden sind; die Abweichung rührt daher, daß die Dichte in jenen Arbeiten anders definiert wird. Hier wird das Produkt aus Volum und Dichte,  $k \cdot V$ , für ein bestimmtes Substanzelement absolut konstant gesetzt, also gewissermaßen, da es sich ja um adiabatische Prozesse handelt, durch die Entropie gemessen. Statt dessen kann man von der Bewegungsgröße  $G$  des Teilchens ausgehen und z. B. ansetzen:

$$\text{Dichte} \times \text{Volumen} = \left( \frac{G}{q} \right)_{q=0}.$$

Die so definierte Dichte  $\varrho$  ist diejenige, die in der Arbeit des Hrn. v. Ignatowsky benutzt wird. Nach (19) wird

$$G = \frac{k V q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left( 1 + \frac{P}{c^2} \right),$$

$$(21) \quad \underline{\underline{\varrho = k \left( 1 + \frac{P}{c^2} \right)}}.$$

Durch diese Substitution gehen die Gleichungen (36) und (39) der eben erwähnten Arbeit unmittelbar in die hier gegebenen Bewegungsgleichungen über. Die Gleichung

$$\frac{d\varrho}{dt} + \varrho \operatorname{div} v = D = \frac{1}{c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \cdot \frac{dp}{dt}$$

ist identisch mit der Kontinuitätsgleichung (3).

Endlich sind auch die Gleichungen (104) des Hrn. Herglotz

$$D_t(mu) + \frac{\partial p}{\partial x} = X'$$

identisch mit den Gleichungen (14) dieser Arbeit, wenn man

$$(22) \quad \underline{\underline{m = k \cdot \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}}}$$

setzt und beachtet, daß  $X$  in dieser Arbeit Kraft pro Masseneinheit,  $X'$  bei Hrn. Herglotz jedoch Kraft pro Volumeinheit

bedeutet, daß also  $Xk = X'$  ist. Das Zeichen  $D_i(mu)$  bedeutet

$$\frac{\partial(mu)}{\partial t} + \frac{\partial(mu^2)}{\partial x} + \frac{\partial(mu v)}{\partial y} + \frac{\partial(mu w)}{\partial z}.$$

Man kann auch  $m$  als „Dichte“ bezeichnen; diese wird dann auch durch die Bewegungsgröße  $G$  definiert, jedoch in der Weise, daß

$$V \cdot m = \frac{G}{q}$$

gesetzt wird, während

$$V \cdot \rho = \left( \frac{G}{q} \right)_{q=0} \text{ war.}$$

Was die Weberschen Gleichungen und die Wirbelgeschwindigkeit bei Hrn. Herglotz anlangt, so erhält man sie aus den hier angegebenen Ausdrücken dadurch, daß man das Produkt  $kD$ , das nach (1) allgemein eine Funktion von  $\xi, \eta, \zeta$  ist, gleich Const. setzt. Die hier gegebenen Gleichungen erscheinen etwas bequemer, da man von jedem beliebigen Anfangszustand ausgehen kann und nicht jedesmal auf spezielle Anfangsbedingungen zurückzugreifen braucht.

#### Stationäre Rotation.

Wie in der alten Mechanik haben auch hier im Fall der stationären Rotation die Bewegungsgleichungen ein allgemeines Integral. Die Rotation erfolge um die  $Z$ -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ .

$$x^2 + y^2 = \rho^2.$$

$$x = \rho \cos(\omega t); \quad \dot{x} = -\rho \omega \sin(\omega t) = -\omega y,$$

$$y = \rho \sin(\omega t); \quad \dot{y} = \rho \omega \cos(\omega t) = \omega x,$$

$$z = \text{Const}; \quad \dot{z} = 0. \quad q^2 = \rho^2 \omega^2.$$

Aus der Kontinuitätsgleichung (3) folgt bei Einführung von Zylinderkoordinaten  $\rho, \varphi, z$  in bekannter Weise

$$k = k(\rho, z).$$

Daher ist auch  $g = g(\rho, z)$ ,  $P = P(\rho, z)$ . Da  $w = 0$  und  $\partial/\partial t = 0$ , so reduzieren sich die Eulerschen Gleichungen (14), wenn die Massenkraft ein Potential hat,  $X = -\partial V/\partial x \dots$ , auf

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 x \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}}} + \sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} &= 0, \\
 -\omega^2 y \frac{1 + \frac{P}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}}} + \sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial y} &= 0, \\
 \sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial z} &= 0.
 \end{aligned}$$

Das allgemeine Integral dieser drei Differentialgleichungen lautet

$$(23) \quad \sqrt{1 - \frac{q^2 \omega^2}{c^2}} (c^2 + P) + V = \text{Const.}$$

#### Substanzen geringster Kompressibilität.

Hr. Einstein<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß nach der Relativitätstheorie eine Signalgeschwindigkeit (Energietransport) den Wert der Lichtgeschwindigkeit nicht übersteigen kann, da man sonst mit den Grundanschauungen der Physik in Widerspruch geraten würde. Daraus folgt, wie sogleich gezeigt werden soll, daß die Abhängigkeit der Ruhdichte  $g$  vom Druck  $p$  nicht beliebig sein darf, daß z. B. die Annahme  $g = \text{Const.}$  („inkompressible Körper“) unmöglich ist, und daß eine bestimmte untere Grenze der Kompressibilität existiert.

Man denke sich in einem weit ausgedehnten Medium, das zunächst homogen sein mag, an der einen Grenzfläche  $x = \text{Const.}$  eine Druckvariation erzeugt; diese wird sich in Richtung der Abszissenachse fortpflanzen, geeignete Grenzbedingungen vorausgesetzt, und mit ihr wird, den Bewegungsgleichungen gemäß, eine Bewegungsänderung genau parallel gehen, die mit derselben Geschwindigkeit fortschreitet. ( $v = w = 0$ .) Die Kontinuitäts- und die Bewegungsgleichung werden in diesem Fall die Lösung haben

$$u = u(\psi), \quad g = g(\psi).$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 23. p. 381. 1907.

$u$  und  $g$  sind dabei zwei voneinander abhängige Funktionen eines Arguments,  $\psi = \psi(x, t)$  dagegen eine Funktion von  $x$  und  $t$ . Setzt man

$$1 + \frac{P}{c^2} = Q,$$

ferner

$$\frac{g}{Q} \cdot \frac{dQ}{dg} = C_{\psi}^2,$$

so erhält man nach kurzer Rechnung<sup>1)</sup> aus der Kontinuitäts- und der Bewegungsgleichung in Eulerscher Form (14) für die Geschwindigkeit  $\gamma$ , mit der sich  $u$  und  $g$  fortpflanzen,

$$\gamma = - \frac{\frac{\partial \psi}{\partial t}}{\frac{\partial \psi}{\partial x}} = c \cdot \frac{C c + u}{c + C u}.$$

Schreibt man

$$\gamma = c \frac{c + u + (C - 1) c}{c + u + (C - 1) u},$$

so erkennt man, daß, sobald  $C > 1$  ist, für alle Werte  $u (< c)$

$$\gamma > c$$

wird. Der höchste für  $C$  zulässige Wert ist daher

$$C = 1.$$

$$\frac{g}{Q} \cdot \frac{dQ}{dg} = C^2,$$

i. a. eine Funktion von  $g$ , über die sich nichts weiter aussagen läßt, darf für kein  $g$  den Wert 1 überschreiten.

Die Kompressibilität

$$\frac{1}{g} \cdot \frac{dg}{dp} = \frac{1}{g c^2 C^2} e^{-\int \frac{C^2 dg}{g}}$$

wird für Substanzen gleicher Dichte  $g$  offenbar um so kleiner, je größer die zu jedem  $g$  gehörigen Werte  $C$  sind. Nun ist aber  $C = 1$  der größte Wert, den  $C$  überhaupt annehmen kann; man erhält daher die „Substanzen geringster Kompressibilität“,

1) Diss. p. 59.

wenn man allgemein  $C = \text{Const.} = 1$  setzt. Für diese ist  $\gamma = c$ ; *willkürliche Druckvariationen pflanzen sich in ihnen gerade mit Lichtgeschwindigkeit fort.*

$C = 1$  liefert eine eindeutig bestimmte Zustandsgleichung, nämlich

$$Q = 1 + \int_{p=0} \frac{dp}{g c^2} = e^{g_0} = \frac{g}{g_0},$$

$$\frac{1}{g c^2} \cdot \frac{dp}{dg} = \frac{1}{g_0},$$

$$p = \frac{1}{2} c^2 \frac{g^2}{g_0} + \text{Const.},$$

$$p = \frac{c^2}{2 g_0} (g^2 - g_0^2),$$

$$(24) \quad \underline{g = g_0 \sqrt{1 + \frac{2p}{g_0 c^2}}}.$$

Das ist also für adiabatische Änderungen die Zustandsgleichung einer Substanz, die den höchsten, nach dem Relativitätsprinzip zulässigen Grad der Inkompressibilität besitzt. Diese Substanz entspricht dem inkompressibeln Körper der gewöhnlichen Mechanik; in der Tat geht Gleichung (24) für  $c = \infty$  über in  $k = \text{Const.}$

Will man die Dichte nicht mit Hilfe der Entropie, sondern der Bewegungsgröße definieren, und bezeichnet man die so gewonnene Ruhdichte mit  $\varrho^*$ , so gilt nach (21)

$$\varrho^* = g \left( 1 + \frac{P}{c^2} \right).$$

Für Substanzen geringster Kompressibilität gilt mithin

$$\varrho^* = g \cdot \frac{g}{g_0},$$

$$(25) \quad \underline{\varrho^* = g_0 + \frac{2p}{c^2}}.$$

Da man so merkwürdigerweise auf eine ganz bestimmte ausgezeichnete Zustandsgleichung geführt wird, drängt sich die



Frage auf, wie weit denn die bekannten wenig zusammendrückbaren Körper von diesem Idealtyp entfernt sind. Es ist hier angenähert

$$g = g_0 \left( 1 + \frac{p}{g_0 c^2} \right),$$

$$V = V_0 \left( 1 - \frac{p}{g_0 c^2} \right).$$

Der Kompressibilitätskoeffizient  $K$  einer Substanz gibt an, um den wievielten Teil ihres Volumens sie sich komprimiert, wenn man den Druck um 1 Atm. wachsen läßt. Hier folgt also aus der letzten Gleichung

$$K = \frac{p}{g_0 c^2},$$

$$K = \frac{76 \cdot 13,596 \cdot 981}{g_0 \cdot 9 \cdot 10^{20}} \text{ oder}$$

$$(26) \quad \underline{K \cdot g_0 = 1,126 \cdot 10^{-15}},$$

während für einige der am wenigsten zusammendrückbaren bekannten Substanzen sich ergibt<sup>1)</sup>:

	$g$	$K$	$K \cdot g$
Wasser	1	$50 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$ ,
Quecksilber	13,6	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$53 \cdot 10^{-6}$ ,
Glyzerin	1,26	$25,1 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$ .

Die wirklich existierenden Substanzen sind also von der Inkompressibilität fast nicht weiter entfernt als von der „Substanz geringster Kompressibilität“, so daß man jetzt diese als idealen Grenzfall studieren kann, wie man früher absolut zusammendrückbare Körper untersucht hat.

Dementsprechend sollen solche Substanzen geringster Kompressibilität nun noch näher betrachtet werden. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen, besonders in der Eulerschen Form (14), nehmen eine außerordentlich einfache Gestalt an, wenn man die ausgezeichnete Beziehung (24) zwischen  $p$  und  $g$  einführt.

1) S. Landolt - Börnstein, Physikalisch - chemische Tabellen. 8. Aufl. 1905.

Es wird nämlich<sup>1)</sup>

$$(27) \left\{ \begin{aligned} \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \frac{\partial g}{\partial x} &= -\frac{g}{c^2} \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - u \operatorname{div} q \right\} \\ &\quad + X \frac{g_0}{c^2} \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}, \\ \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \frac{\partial g}{\partial y} &= -\frac{g}{c^2} \left\{ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} - v \operatorname{div} q \right\} \\ &\quad + Y \frac{g_0}{c^2} \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}, \\ \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \frac{\partial g}{\partial z} &= -\frac{g}{c^2} \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} - w \operatorname{div} q \right\} \\ &\quad + Z \frac{g_0}{c^2} \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}. \end{aligned} \right.$$

Dazu kommt

$$(27a) \quad \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \frac{\partial g}{\partial t} = -g \operatorname{div} q - \frac{g_0}{c^2} \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} (Xu + Yv + Zw).$$

Diese vier Gleichungen kann man zusammenfassen zu der einen Vektorgleichung:

$$(28) \quad \operatorname{lor} g = g \left( w \operatorname{lor} \bar{w} \right) - \frac{1}{c} \frac{dw}{dt} + \frac{g_0}{c^2} R.$$

Sind die vier Gleichungen (28) erfüllt, so wird auch von selbst die Kontinuitätsgleichung befriedigt.

Besonders einfach und leicht lassen sich die *unendlich kleinen Bewegungen* behandeln. Die Verschiebungen eines Teilchens aus seiner Gleichgewichtslage seien gegeben durch den Vektor  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Nach Voraussetzung sollen  $\alpha, \beta, \gamma$  und  $\partial\alpha/\partial t \dots$  sehr klein sein,  $1 - (q^2/c^2)$  ist daher gleich Eins zu setzen. Ferner wird, da  $u = (\partial\alpha/\partial t)$  unendlich klein sein soll,  $u \cdot (\partial u/\partial x)$  von höherer Ordnung klein sein als  $\partial u/\partial t$ . Man darf daher

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - u \operatorname{div} q$$

gegen  $\partial u/\partial t$  vernachlässigen. Tut man dies, so kann man —

1) Diss. p. 63.

bei Abwesenheit von Massenkräften — den Gleichungen (27) durch den Ansatz genügen

$$\alpha = \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \beta = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \gamma = \frac{\partial \psi}{\partial z}.$$

Die Funktion  $\psi$  muß dann<sup>1)</sup> die Gleichung erfüllen

$$(29) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right).$$

Das ist aber dieselbe Gleichung wie die, auf die man in der Akustik geführt wird. In einem solchen Medium geringster Kompressibilität können sich also Wellen unendlich kleiner Amplitude, und zwar ebene Wellen, Kugelwellen oder ganz beliebige Wellen, mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Es gelten hier daher die alten Gesetze der Akustik über Reflexion usw. Natürlich kann Reflexion nur an leicht kompressibeln Medien (oder z. B. dem Vakuum) eintreten, nicht an festen Wänden, da es ja solche nicht gibt.

Die Gleichung (29) stimmt übrigens auch mit der Telegraphengleichung für das Vakuum überein. Wenn man daher auch nach Aufstellung des Relativitätsprinzips an einem „Äther“ festhalten möchte<sup>2)</sup> — eine Frage, deren Diskussion z. B. auch Hr. Lorentz<sup>3)</sup> für wünschenswert hält — so würde man auf Grund obiger Gleichung diesem Äther vielleicht zweckmäßig Eigenschaften geben, die denen einer Substanz geringster Kompressibilität ähnlich sind.

#### Überlichtgeschwindigkeit.

Zu nicht uninteressanten Ergebnissen gelangt man, wenn man einen ganz speziellen Fall der endlichen Bewegung betrachtet, nämlich den, daß die Bewegung — bei Abwesenheit von Massenkräften — nur in Richtung der  $X$ -Achse erfolgt und nur von  $x$  und  $t$  abhängt; die Bewegung wird durch

1) Dissert. p. 67.

2) Vgl. z. B. A. Korn, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 1911. p. 249, Bemerkung auf p. 256.

3) H. A. Lorentz, Phys. Zeitschr. 11. p. 1236. 1910.

Druckverschiedenheiten erzeugt. In diesem Falle läßt sich die allgemeine Lösung der Gleichung (27) angeben.<sup>1)</sup> Sie lautet:

$$u = c \cdot \frac{\varphi\left(t - \frac{x}{c}\right) - \psi\left(t + \frac{x}{c}\right)}{\varphi\left(t - \frac{x}{c}\right) + \psi\left(t + \frac{x}{c}\right)},$$

$$g = \text{Const.} \sqrt{\varphi\left(t - \frac{x}{c}\right) \cdot \psi\left(t + \frac{x}{c}\right)}.$$

Bewegt sich etwa eine Flüssigkeitssäule von endlicher Länge einem Überdruck entgegen, so werden (bei geeigneten Anfangsbedingungen) sämtliche Teilchen zu gleicher Zeit zur Ruhe kommen und die Bewegung umkehren. Es zeigt sich, daß sich unter diesen Umständen der Zustand einer bestimmten Geschwindigkeit schneller als das Licht ausbreitet.<sup>2)</sup> Aber diese Ausbreitungsgeschwindigkeit  $> c$  ist keine Signalgeschwindigkeit; der Druck und damit der gesamte Zustand wird nicht von einem Punkt aus willkürlich erzeugt, sondern ist in gewisser Weise vorher bestimmt; denn auch im Zustand der Ruhe ist der Druck nicht an allen Punkten gleich groß. Geht man vom vollständigen Normalzustand aus ( $u = 0$ ,  $p = \text{Const.}$ ), so bekommt man ganz andere Verhältnisse. Betrachtet man z. B. die Bewegung einer (sehr langen) Flüssigkeitssäule<sup>3)</sup>, und richtet man es so ein, daß ursprünglich etwa überall  $p = 0$ ,  $u = 0$  ist, nach einiger Zeit aber in der Ebene  $x = 0$  (im Raume fest) der Druck erhöht und dann konstant auf dem Wert  $p$ , in der Ebene  $x = l$  auf dem Wert 0 gehalten wird, so ist in der Ebene  $x = l/2$  der Druck nicht etwa gleich  $\frac{1}{2}p$ , sondern es nähert sich, sobald in  $x = 0$  der Druck erhöht wird, eine Druckwelle mit Lichtgeschwindigkeit; sie schreitet weiter fort und erfährt an der Stelle  $x = l$  eine Art Reflexion; von der Zeit ab, wo die reflektierte Welle in der Mitte ( $x = \frac{1}{2}l$ ) eintrifft, finden dort *dauernd* kleine Oszillationen des Druckes um den Wert  $\frac{1}{2}p$  herum statt.<sup>4)</sup>

1) Diss. p. 69.

2) Diss. p. 73.

3) Diss. p. 74 ff.

4) Diss. p. 80.

## Stationäre, irrotationale Bewegung. Freie Strahlen.

Die Bewegung ist stationär, wenn allgemein

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0$$

gilt. Die Gleichungen (27) und (27a) kann man in diesem Falle durch den Ansatz lösen

$$(30) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

Es ergibt sich aus (27a)  $\operatorname{div} q = 0$  oder

$$(31) \quad \Delta \varphi = 0.$$

Die Gleichungen (27) liefern nach Integration

$$g = \text{Const.} \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}$$

oder

$$(32) \quad k = \text{Const.}$$

Für Substanzen geringster Kompressibilität ist (p. 790)

$$\varepsilon = \left(1 + \frac{P}{c^2}\right) \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{k}{g_0},$$

daher nach (32)  $\varepsilon = \text{Const.}$ , mit Rücksicht auf (30) folgt daraus nach (18), daß die Bewegung *irrotational* ist ( $\omega_x = 0 \dots$ ). Wie in der alten Mechanik folgt für eine „freie Oberfläche“, d. h. eine Fläche konstanten Druckes,  $g = \text{Const.}$  und nach (32)

$$(33) \quad q = \text{Const.}$$

Die Untersuchungen von Helmholtz und Kirchhoff<sup>1)</sup> über den Ausfluß inkompressibler Flüssigkeiten und die Bildung freier Strahlen gelten daher in der Relativitätstheorie ganz unverändert fort für Flüssigkeiten geringster Kompressibilität.

## Schluß.

Was in der Dissertation in erster Linie gezeigt werden sollte, läßt sich in folgenden Hauptpunkten zusammenfassen:

1. Das Hamiltonsche Prinzip gestattet in Verbindung mit dem Relativitätsprinzip eine völlig eindeutige Herleitung der Gleichungen für die Dynamik vollkommener Flüssig-

1) Vgl. Kirchhoff, Mechanik, Vorlesung XXII.

keiten. Diese Herleitung hat den Vorzug, daß man dabei nur die Gültigkeit des Hamiltonschen Prinzips selbst, nicht auch noch spezielle Ergebnisse der alten Mechanik voraussetzt.

2. Weder die Geschwindigkeit eines materiellen Körpers noch die eines Energietransportes kann den Wert der Lichtgeschwindigkeit übersteigen; wohl aber können sich unter Umständen Geschwindigkeitszustände schneller als das Licht fortpflanzen.
3. Die prinzipielle Unterscheidung zwischen wirbellosen Bewegungen und Bewegungen mit Wirbeln und die Helmholtzschen Wirbelgesetze behalten ihre Gültigkeit, wenn man die Komponenten der Wirbelgeschwindigkeit in passender Weise definiert.
4. Es läßt sich eine untere Grenze für die Kompressibilität angeben, die allerdings noch weit unterhalb der Kompressibilität der bekannten Substanzen liegt, und für adiabatische Änderungen dieser „Substanzen geringster Kompressibilität“ läßt sich eine bestimmte Zustandsgleichung aufstellen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Planck, auf dessen Anregung meine Dissertation unternommen worden ist, für das stetige Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, und für die wertvollen Ratschläge, die er mir erteilt hat, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Berlin, Januar 1912.

(Eingegangen 20. Januar 1912.)

8. Über  
*die Abbildung eines durchlässigen Gitters;  
 von Mieczyslaw Wolfke.*

In den bisherigen Untersuchungen über die optische Abbildung eines Gitters<sup>1)</sup> haben wir immer vorausgesetzt, daß die Gitterstäbe absolut undurchlässig für das Licht sind. In der letzten Arbeit<sup>2)</sup> aber hat sich experimentell herausgestellt, daß die *durchlässigen Gitter*, d. h. diejenigen Gitter, bei welchen die Gitterstäbe noch merkliches Licht durchlassen können, sich bei der optischen Abbildung wesentlich anders verhalten, als die undurchlässigen. Um zu sehen, ob die Abbesche Abbildungstheorie auch in diesem Falle mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt, wollen wir in dieser Arbeit die optische Abbildung eines durchlässigen Gitters vom Standpunkt der Abbeschen Theorie näher untersuchen.

Wir nehmen an, daß das zu der optischen Hauptachse symmetrisch liegende Gitter, welches wir untersuchen wollen, aus  $N$  Spalten und  $N - 1$  dazwischen liegenden Gitterstäben besteht. Sei die Spaltbreite  $2a$ , die Stabbreite  $2\Delta$  und die Gitterkonstante  $\gamma = 2(a + \Delta)$ . Den Durchlässigkeitskoeffizienten der Gitterstäbe nehmen wir gleich  $\varphi$  an, und  $\psi$  sei die Phasenverzögerung, die die Lichtwellen beim Durchgang durch die Stäbe erleiden.

Auf Grund dieser Annahmen werden wir jetzt das primäre und sekundäre Bild unseres Gitters näher bestimmen.

§ 1. Das primäre Bild.

Nach der Abbeschen Theorie ist die Lichtbewegung  $S_1$  für das primäre Bild durch folgende Formel angegeben<sup>3)</sup>:

1) M. Wolfke, Ann. d. Phys. **34**. p. 277—310. 1911.

2) M. Wolfke, Ann. d. Phys. **37**. p. 96—102. 1912.

3) E. Abbe, „Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop“. Bearbeitet und herausgegeben von O. Lummer u. F. Reiche. Verlag Fr. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1910. (108 S.) Vgl. p. 89, Formel (72).

$$S_1 = \frac{K}{\lambda} \iint_{\text{Objekt}} dX dY \varphi(XY) \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi(XY) + \frac{\xi' X + \eta' Y}{\lambda} \right],$$

wo  $K$  eine Konstante ist,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $XY$  die Koordinaten der Objektebene,  $xy$  die Koordinaten der zu der Objektebene konjugierten Ebene,  $\xi' \eta'$  sind die anguläre Breite und anguläre Höhe des primären Beugungsbildes,  $\varphi(XY)$  ist der Durchlässigkeitskoeffizient des Objektes,  $\psi(XY)$  die Phasenverzögerung der Wellen bei Durchgang durch die Objektschicht,  $t$  die Zeit und  $T$  die Schwingungsdauer.

Wir integrieren diesen Ausdruck nach der Variabel  $Y$  und erhalten:

$$S_1 = C \cdot \int_{-A}^{+A} dX \varphi(X) \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi(X) + \frac{\xi' X}{\lambda} \right],$$

wo  $\pm A$  die Ränder des Gitters bedeuten und  $C$  eine Konstante ist.

Die Integration nach der Variabel  $X$  können wir in zwei Teile zerlegen; wir können erst über alle Spalten das Integral berechnen, und dann über alle Gitterstäbe, um dann die beiden Resultate zu addieren. Auf diese Weise erhalten wir das volle Integral. Wir bezeichnen das Integral über die Spalten mit  $S_{1a}$  und dasjenige über die Gitterstäbe mit  $S_{1d}$ , dann ist:

$$S_{1a} = C \int_{\text{Spalten}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} + \frac{\xi' X}{\lambda} \right];$$

$$S_{1d} = C \varphi \int_{\text{Stäbe}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi + \frac{\xi' X}{\lambda} \right],$$

wobei die primäre Lichtbewegung  $S_1$  gleich ist:

$$S_1 = S_{1a} + S_{1d}.$$

Das erste Integral können wir in folgender Weise zerlegen:

$$S_{1a} = A_{1a} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{1a} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

wo die Koeffizienten  $A_{1a}$  und  $B_{1a}$  durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$A_{1a} = C \int_{\text{Spalten}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda};$$

$$B_{1a} = C \int_{\text{Spalten}} dX \sin \frac{2\pi \xi' X}{\lambda}.$$



Der Ausdruck  $B_{1a}$  verschwindet wegen der symmetrischen Lage des Gitters. Der Ausdruck  $A_{1a}$  ist gleich:

$$A_{1a} = C \sum_{i=1}^{i=N} \int_{p_i}^{q_i} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda},$$

wo  $p_i$  und  $q_i$  die Randkoordinaten eines  $i^{\text{ten}}$  Spaltes sind und  $C$  eine Konstante bedeutet. Eine einfache Rechnung ergibt für das obige Integral folgenden bekannten Ausdruck<sup>1)</sup>:

$$A_{1a} = C \frac{2 \sin \frac{2\pi \xi' a}{\lambda}}{\frac{2\pi \xi'}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{N\pi \xi' \gamma}{\lambda}}{\sin \frac{\pi \xi' \gamma}{\lambda}}.$$

Wir führen eine neue Variabel  $\omega$  ein

$$\omega = \frac{2\pi \xi' a}{\lambda}$$

und erhalten:

$$A_{1a} = C \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}}.$$

Auf ähnliche Weise zerlegen wir den Ausdruck  $S_{1A}$  und erhalten:

$$S_{1A} = A_{1A} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{1A} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

wo die Koeffizienten  $A_{1A}$  und  $B_{1A}$  folgende Werte haben:

$$\begin{aligned} A_{1A} &= C \varphi \int_{\text{Stäbe}} dX \cos 2\pi \left( \frac{\xi' X}{\lambda} - \psi \right) \\ &= C \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda} \\ &\quad + C \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi' X}{\lambda}; \\ B_{1A} &= C \varphi \int_{\text{Stäbe}} dX \sin 2\pi \left( \frac{\xi' X}{\lambda} - \psi \right) \\ &= C \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi' X}{\lambda} \\ &\quad - C \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda}. \end{aligned}$$

1) M. Wolfke, Ann. d. Phys. **34**. Vgl. § 2 p. 283.

wobei diejenigen Integrale, die die Funktion  $\sin \frac{2\pi \xi' X}{\lambda}$  enthalten, verschwinden wegen symmetrischer Lage des Gitters, und es bleibt:

$$A_{1A} = C q \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda};$$

$$B_{1A} = -C q \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda}.$$

Das Integral, welches in den obigen Ausdrücken vorkommt, können wir in folgender Form schreiben:

$$\int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda} = \sum_{i=1}^{N-1} \int_{p_i}^{q_i} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda};$$

wo  $p_i$  und  $q_i$  die Randkoordinaten eines  $i^{\text{ten}}$  Stabes sind. Dieses Integral ist von derselben Form, wie das für die Spalten, und wir erhalten nach der ausgeführten Rechnung:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \int_{p_i}^{q_i} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda} = \frac{2 \sin \frac{2\pi \xi' A}{\lambda}}{\frac{2\pi \xi'}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\pi \xi' \gamma}{\lambda}}{\sin \frac{\pi \xi' \gamma}{\lambda}}.$$

Wir führen eine neue Variabel  $\theta$  ein:

$$\theta = \frac{2\pi \xi' A}{\lambda}$$

und erhalten:

$$\int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' X}{\lambda} = \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2A}}.$$

Auf diese Weise sind die Koeffizienten  $A_{1A}$  und  $B_{1A}$  gleich:

$$A_{1A} = C q \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2A}};$$

$$B_{1A} = -C q \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2A}}.$$

Die primäre Lichtbewegung  $S_1$  wird also gleich:

$$S_1 = S_{1a} + S_{1d} = (A_{1a} + A_{1d}) \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{1d} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Daraus folgt die Intensitätsverteilung des Lichtes  $I_1$  in dem primären Bilde:

$$I_1 = (A_{1a} + A_{1d})^2 + B_{1d}^2.$$

In dem Ausdrucke  $A_{1a}$  ist die Gitterfunktion

$$\frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma\omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma\omega}{2a}}$$

enthalten, und in den Ausdrücken  $A_{1d}$  und  $B_{1d}$  die Gitterfunktion

$$\frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2d}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2d}}.$$

Die Hauptextremalstellen der ersten Funktion liegen in den Punkten

$$\omega = \kappa \cdot \frac{2\pi a}{\gamma}; \quad (\kappa = 0, 1, 2 \dots);$$

die der zweiten:

$$\theta = \kappa \cdot \frac{2\pi d}{\gamma}; \quad (\kappa = 0, 1, 2 \dots).$$

Beide diese Gleichungen geben für die Koordinaten  $\xi'$  des primären Bildes, welche den Hauptextremalstellen der beiden Funktionen entsprechen, dieselben Werte, und zwar folgende:

$$\xi' = \kappa \cdot \frac{\lambda}{\gamma}; \quad (\kappa = 0, 1, 2 \dots).$$

Die Breite der Hauptextremalstellen der ersten Gitterfunktion ist gleich  $\frac{2\lambda}{N\gamma}$ , die der zweiten  $\frac{2\lambda}{(N-1)\gamma}$ . Außerdem liegen zwischen zwei ersten Hauptextremalstellen  $N-2$  kleine Nebentextremalstellen, und zwischen den zweiten  $N-3$ .

Aus allem diesen können wir sehen, daß das primäre Bild eines durchlässigen Gitters sich nicht wesentlich unterscheidet von demjenigen eines undurchlässigen. Die Hauptlichtmaxima werden sich bei beiden Gitterarten an denselben Stellen befinden, nur bei den durchlässigen Gittern werden sie nicht so scharf auftreten,

wie bei den undurchlässigen. Außerdem werden bei den durchlässigen Gittern die einzelnen Hauptmaxima gestärkt oder geschwächt, je nach den Werten von  $a$ ,  $\Delta$ ,  $\varphi$  und  $\psi$ .

### § 2. Das sekundäre Bild bei symmetrischer Abblendung.

Die Lichtbewegung  $S_2$  für das sekundäre Bild wird durch folgende Formel gegeben<sup>1)</sup>:

$$S_2 = \frac{K}{\lambda^2} \int_{\text{Apertur}} d\xi' d\eta' \int_{\text{Objekt}} dX dY \varphi(XY) \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi(XY) - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} - \frac{\eta'(y-Y)}{\lambda} \right].$$

Wir integrieren diesen Ausdruck nach der Variabel  $Y$  und  $\eta'$  und erhalten:

$$S_2 = \frac{K}{\lambda} \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{-A}^{+A} dX \varphi(X) \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi(X) - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right],$$

wo  $\pm \alpha'$  die angularen Ränder der Blende sind.

Die Integration dieses Ausdruckes nach der Variabel  $X$  können wir in zwei Teilen ausführen, nämlich einmal über die Spalten, und dann wieder über die Stäbe integrieren. Das Integral über alle Spalten bezeichnen wir mit  $S_{2a}$  und dasjenige über alle Stäbe mit  $S_{2A}$ . Auf diese Weise wird die Lichtbewegung  $S_2$  durch die Summe gegeben:

$$S_2 = S_{2a} + S_{2A}.$$

Die Ausdrücke  $S_{2a}$  und  $S_{2A}$  werden sein:

$$S_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Spalten}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right];$$

$$S_{2A} = \frac{K}{\lambda} \cdot \varphi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right].$$

Wir zerlegen den Ausdruck  $S_{2a}$  auf folgende Weise:

$$S_{2a} = A_{2a} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{2a} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

E. Abbe, l. c. p. 87. Formel (68).

wo die Koeffizienten  $A_{2a}$  und  $B_{2a}$  sind gleich:

$$A_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi \int_{\text{Spalten}} dX \cos \frac{2\pi \xi' (x-X)}{\lambda};$$

$$B_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi \int_{\text{Spalten}} dX \sin \frac{2\pi \xi' (x-X)}{\lambda}.$$

Der Ausdruck  $B_{2a}$  verschwindet wegen der Symmetrie der Blende. Der Ausdruck  $A_{2a}$  ist gleich:

$$A_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi \sum_{i=1}^{i=N} \int_{p_i}^{q_i} dX \cos \frac{2\pi \xi' (x-X)}{\lambda};$$

wo  $p_i$  und  $q_i$  die Randkoordinaten eines  $i^{\text{ten}}$  Spaltes sind.

Eine ähnliche Rechnung wie für den Ausdruck  $A_{1a}$  im vorigen Paragraph führt uns zu folgendem Resultat:

$$A_{2a} = C \cdot \int_{-\frac{2\pi\alpha\alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi\alpha\alpha'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma\omega}{2\alpha}}{\sin \frac{\gamma\omega}{2\alpha}} \cdot \cos \frac{x\omega}{\alpha},$$

wo  $C$  eine Konstante bedeutet, und die Variabel  $\omega$  ist gleich:

$$\omega = \frac{2\pi \xi' \alpha}{\lambda}.$$

In derselben Weise zerlegen wir den Ausdruck  $S_{2A}$  und erhalten:

$$S_{2A} = A_{2A} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{2A} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

wo die Koeffizienten  $A_{2A}$  und  $B_{2A}$  sind gleich:

$$\begin{aligned} A_{2A} &= \frac{K}{\lambda} \varphi \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos 2\pi \left[ \psi + \frac{\xi' (x-X)}{\lambda} \right] \\ &= \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' (x-X)}{\lambda} \\ &\quad - \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi' (x-X)}{\lambda}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{2A} &= \frac{K}{\lambda} \varphi \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin 2\pi \left[ \psi + \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right] \\
 &= \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda} \\
 &\quad + \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda}.
 \end{aligned}$$

Die Integrale, die die Funktion  $\sin \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda}$  enthalten, verschwinden wegen der Symmetrie der Blende, und es bleibt:

$$\begin{aligned}
 A_{2A} &= \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda}; \\
 B_{2A} &= \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda}.
 \end{aligned}$$

Das Integral, welches in den obigen Ausdrücken steht, können wir in folgender Form schreiben:

$$\int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda} = \int_{-\alpha'}^{+\alpha'} d\xi' \sum_{i=1}^{N-1} \int_{p_i}^{q_i} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda},$$

wo  $p_i$  und  $q_i$  die Randkoordinaten eines  $i^{\text{ten}}$  Stabes sind. Eine einfache Rechnung, ähnlich wie für die Spalten, ergibt in diesem Falle folgendes Resultat für das obige Integral:

$$\begin{aligned}
 &+ \frac{2\pi \Delta \alpha'}{\lambda} \\
 &\int d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2\Delta}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2\Delta}} \cdot \cos \frac{x\theta}{\Delta}, \\
 &- \frac{2\pi \Delta \alpha'}{\lambda}
 \end{aligned}$$

wo die Variabel  $\theta$  gleich ist:

$$\theta = \frac{2\pi \xi' \Delta}{\lambda}.$$

Die Koeffizienten  $A_{2A}$  und  $B_{2A}$  werden also gleich:

$$A_{2A} = C \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{-\frac{2\pi A \alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi A \alpha'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2A}} \cdot \cos \frac{x \theta}{A};$$

$$B_{2A} = C \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{-\frac{2\pi A \alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi A \alpha'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2A}} \cdot \cos \frac{x \theta}{A},$$

wo  $C$  eine Konstante bedeutet.

Die sekundäre Lichtbewegung  $S_2$  wird also gleich sein:

$$S_2 = (A_{2a} + A_{2A}) \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{2A} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

woraus die Intensitätsverteilung  $I_2$  in dem sekundären Bilde wird sein:

$$I_2 = (A_{2a} + A_{2A})^2 + B_{2A}^2.$$

Wir werden jetzt die beiden Integrale, die in dem Ausdrucke  $A_{2a}$  und in den Ausdrücken  $A_{2A}$  und  $B_{2A}$  sich befinden, für den einfachen Fall zweier  $i^{\text{ten}}$  Hauptmaximis transformieren. Nämlich wir nehmen an, daß bei der Entstehung des sekundären Bildes nur die beiden  $i^{\text{ten}}$  Hauptmaxima des primären Bildes zur Wirkung gelangen.

Die bekannte Transformation<sup>1)</sup> gibt uns für das erste Integral folgendes Resultat:

$$\int_{-\frac{2\pi a \alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi a \alpha'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}} \cdot \cos \frac{x \omega}{a} = C_{ai} \cdot \cos \frac{2\pi x i}{\gamma},$$

wo  $C_{ai}$  eine Funktion bedeutet, die in einem  $\gamma$ -Intervall einen konstanten Wert annähernd besitzt, die aber von dem Wert  $i$  abhängig ist.

1) M. Wolfke, Ann. d. Phys. 34. 1911: vgl. § 6, p. 290—294.

Dieselbe Transformation gibt uns für das zweite Integral analogen Wert:

$$\int_{-\frac{2\pi\Delta\alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi\Delta\alpha'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2\Delta}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2\Delta}} \cdot \cos \frac{x\theta}{\Delta} = C_{\Delta i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma},$$

wo  $C_{\Delta i}$  eine in einem  $\gamma$ -Intervall nahe konstante und von  $i$  abhängige Größe bedeutet.

Im Falle, wo zur Wirkung mehrere Maxima des primären Bildes gelangen, z. B. die beiden  $j^{\text{ten}}$ ,  $k^{\text{ten}}$ ,  $l^{\text{ten}}$  usw., dann werden die beiden obigen Integrale durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$\begin{aligned} & \int_{-\frac{2\pi\alpha\alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi\alpha\alpha'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma\omega}{2\alpha}}{\sin \frac{\gamma\omega}{2\alpha}} \cdot \cos \frac{x\omega}{\alpha} = \sum_{i=j,k,l,\dots} C_{\alpha i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma}; \\ & \int_{-\frac{2\pi\Delta\alpha'}{\lambda}}^{+\frac{2\pi\Delta\alpha'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2\Delta}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2\Delta}} \cdot \cos \frac{x\theta}{\Delta} = \sum_{i=j,k,l,\dots} C_{\Delta i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma}. \end{aligned}$$

In allgemeinem Falle wird also bei symmetrischer Abbildung die Intensität  $I_2$  des sekundären Bildes durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned} I_2 = & \left( C \sum_{i=j,k,l,\dots} C_{\alpha i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} + C\varphi \cos 2\pi\psi \sum_{i=j,k,l,\dots} C_{\Delta i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} \right)^2 \\ & + \left( C\varphi \sin 2\pi\psi \sum_{i=j,k,l,\dots} C_{\Delta i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} \right)^2. \end{aligned}$$

Nach der Quadratur erhalten wir in der ersten und zweiten Klammer Glieder von folgender Form:

$$A_1 \cos^2 \frac{2\pi x i}{\gamma} \quad \text{und} \quad A_2 \cos \frac{2\pi x k}{\gamma} \cdot \cos \frac{2\pi x l}{\gamma}.$$



Diese Glieder bleiben unverändert beim Durchgang von dem Punkte  $x$  zu dem Punkte  $(-x)$ , ebenso beim Übergang von Punkte  $x$  zu dem Punkte  $(\gamma - x)$ .

Daraus schließen wir, daß das sekundäre Bild eines durchlässigen Gitters bei symmetrischer Abbildung symmetrisch zu der Mitte des Gitters und auch symmetrisch in jedem  $\gamma$ -Intervall zu dessen Mitte bleibt.

In einzelnen Fällen wird sich das Abbild nicht wesentlich unterscheiden von demjenigen eines undurchlässigen Gitters.

### § 3. Das sekundäre Bild bei asymmetrischer Abbildung.

So wie in dem vorigen Paragraphen, bei symmetrischer Abbildung, wird auch jetzt, bei asymmetrischer Abbildung, die Lichtbewegung  $S_2$  in dem sekundären Bild durch folgende Gleichung gegeben:

$$S_2 = S_{2a} + S_{2A},$$

wobei die Ausdrücke  $S_{2a}$  und  $S_{2A}$  sind gleich:

$$S_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{\alpha_1'}^{\alpha_2'} d\xi' \int_{\text{Spalten}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right];$$

$$S_{2A} = \frac{K}{\lambda} \varphi \int_{\alpha_1'}^{\alpha_2'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} - \psi - \frac{\xi'(x-X)}{\lambda} \right],$$

wo  $\alpha_1'$  und  $\alpha_2'$  die angularen Randkoordinaten der Blende sind.

Wir zerlegen auf bekannte Weise den Ausdruck  $S_{2a}$  und erhalten:

$$S_{2a} = A_{2a} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{2a} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

wo die Ausdrücke  $A_{2a}$  und  $B_{2a}$  folgende Werte haben:

$$A_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{\alpha_1'}^{\alpha_2'} d\xi' \int_{\text{Spalten}} dX \cos \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda};$$

$$B_{2a} = \frac{K}{\lambda} \int_{\alpha_1'}^{\alpha_2'} d\xi' \int_{\text{Spalten}} dX \sin \frac{2\pi \xi'(x-X)}{\lambda}.$$

Das erste Integral ist uns aus dem vorigen Paragraphen bekannt, das zweite berechnen wir auf ähnliche Weise und erhalten folgendes Resultat:

$$A_{2a} = C \cdot \int_{\frac{2\pi a a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi a a_2'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}} \cdot \cos \frac{x \omega}{a};$$

$$B_{2a} = C \cdot \int_{\frac{2\pi a a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi a a_2'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}} \cdot \sin \frac{x \omega}{a},$$

wo  $\omega$  den Wert

$$\omega = \frac{2\pi \xi' a}{\lambda}$$

hat und  $C$  eine Konstante bedeutet.

In derselben Weise zerlegen wir den Ausdruck  $S_{2A}$  und erhalten:

$$S_{2A} = A_{2A} \sin 2\pi \frac{t}{T} + B_{2A} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

wo die Koeffizienten  $A_{2A}$  und  $B_{2A}$  folgende Werte haben:

$$A_{2A} = \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{a_1'}^{a_2'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' (x - X)}{\lambda} \\ - \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{a_1'}^{a_2'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi' (x - X)}{\lambda};$$

$$B_{2A} = \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{a_1'}^{a_2'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \cos \frac{2\pi \xi' (x - X)}{\lambda} \\ + \frac{K}{\lambda} \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{a_1'}^{a_2'} d\xi' \int_{\text{Stäbe}} dX \sin \frac{2\pi \xi' (x - X)}{\lambda}.$$

Die Integrale berechnen wir auf ähnliche Weise wie in dem vorigen Paragraphen und wir erhalten folgende Resultate:

$$\begin{aligned}
 A_{2A} &= C \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{\frac{2\pi A a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi A a_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2A}} \cdot \cos \frac{x\theta}{A} \\
 &\quad - C \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{\frac{2\pi A a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi A a_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2A}} \cdot \sin \frac{x\theta}{A}; \\
 B_{2A} &= C \varphi \cdot \sin 2\pi \psi \cdot \int_{\frac{2\pi A a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi A a_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2A}} \cdot \cos \frac{x\theta}{A} \\
 &\quad + C \varphi \cdot \cos 2\pi \psi \cdot \int_{\frac{2\pi A a_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi A a_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma\theta}{2A}}{\sin \frac{\gamma\theta}{2A}} \cdot \sin \frac{x\theta}{A},
 \end{aligned}$$

wo  $C$  eine Konstante bedeutet und  $\theta$  den Wert

$$\theta = \frac{2\pi \xi' A}{\lambda}$$

hat.

Die sekundäre Lichtbewegung wird gleich sein:

$$S_2 = (A_{2a} + A_{2A}) \sin 2\pi \frac{t}{T} + (B_{2a} + B_{2A}) \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

woraus die Intensität  $I_2$  des sekundären Bildes wird sein:

$$I_2 = (A_{2a} + A_{2A})^2 + (B_{2a} + B_{2A})^2.$$

Wir transformieren auf bekannte Weise<sup>1)</sup> die in dem obigen Ausdruck vorkommenden Integrale für den Fall eines

1) M. Wolfke, Ann. d. Phys. 37. 1912. vgl. § 1. p. 99.

$i^{\text{ten}}$  Hauptmaximums, das allein bei der Entstehung des sekundären Bildes teilnimmt. Im Falle, wo mehrere Maxima des primären Bildes zur Wirkung gelangen, wie z. B. das  $j^{\text{te}}$ ,  $k^{\text{te}}$ ,  $l^{\text{te}}$  usw. werden die obigen Integrale nach der Transformation folgende Werte annehmen:

$$\int_{\frac{2\pi a \alpha_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi a \alpha_2'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}} \cdot \cos \frac{x \omega}{a} = \sum_{i=j, k, l, \dots} C_{a i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma};$$

$$\int_{\frac{2\pi a \alpha_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi a \alpha_2'}{\lambda}} d\omega \cdot \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{\sin \frac{N\gamma \omega}{2a}}{\sin \frac{\gamma \omega}{2a}} \cdot \sin \frac{x \omega}{a} = \sum_{i=j, k, l, \dots} C_{a i} \sin \frac{2\pi x i}{\gamma};$$

$$\int_{\frac{2\pi \Delta \alpha_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi \Delta \alpha_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2\Delta}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2\Delta}} \cdot \cos \frac{x \theta}{\Delta} = \sum_{i=j, k, l, \dots} C_{\Delta i} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma};$$

$$\int_{\frac{2\pi \Delta \alpha_1'}{\lambda}}^{\frac{2\pi \Delta \alpha_2'}{\lambda}} d\theta \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\sin \frac{(N-1)\gamma \theta}{2\Delta}}{\sin \frac{\gamma \theta}{2\Delta}} \cdot \sin \frac{x \theta}{\Delta} = \sum_{i=j, k, l, \dots} C_{\Delta i} \sin \frac{2\pi x i}{\gamma},$$

wo  $C_{a i}$  und  $C_{\Delta i}$  Funktionen bedeuten, die in einem  $\gamma$ -Intervall einen annähernd konstanten Wert haben, die aber von  $i$  abhängig sind.

Auf diese Weise erhalten wir den allgemeinen Ausdruck für die Intensitätsverteilung  $I_2$  in dem sekundären Bild bei asymmetrischer Ablendung. Die Intensität  $I_2$  ist daher gleich:

$$\begin{aligned}
 I_2 = & \left( C \sum_{i=j, k, l \dots} C_{ai} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} + C\varphi \cdot \cos 2\pi\psi \cdot \sum_{i=j, k, l \dots} C_{Ai} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} \right. \\
 & \left. - C\varphi \cdot \sin 2\pi\psi \cdot \sum_{i=j, k, l \dots} C_{Ai} \sin \frac{2\pi x i}{\gamma} \right)^2 \\
 & + \left( C \sum_{i=j, k, l \dots} C_{ai} \sin \frac{2\pi x i}{\gamma} + C\varphi \cdot \sin 2\pi\psi \cdot \sum_{i=j, k, l \dots} C_{Ai} \cos \frac{2\pi x i}{\gamma} \right. \\
 & \left. + C\varphi \cdot \cos 2\pi\psi \cdot \sum_{i=j, k, l \dots} C_{Ai} \sin \frac{2\pi x i}{\gamma} \right)^2.
 \end{aligned}$$

Nach der ausgeführten Quadratur in den beiden Klammern erhalten wir Glieder von folgenden Formen:

$$A_1 \cos^2 \frac{2\pi x i}{\gamma}; \quad A_2 \cos \frac{2\pi x k}{\gamma} \cdot \cos \frac{2\pi x l}{\gamma};$$

$$B_1 \sin^2 \frac{2\pi x i}{\gamma}; \quad B_2 \sin \frac{2\pi x k}{\gamma} \cdot \sin \frac{2\pi x l}{\gamma};$$

und

$$C \sin \frac{2\pi x k}{\gamma} \cdot \cos \frac{2\pi x l}{\gamma}.$$

Wenn wir von dem Punkt  $x$  zu dem, ihm zu der Mitte des Gitters symmetrisch liegenden Punkte,  $(-x)$ , oder zu dem, ihm zu der Mitte seines  $\gamma$ -Intervalls symmetrisch liegenden Punkte,  $(\gamma - x)$ , übergehen, so sehen wir, daß alle Glieder der ersten vier Typus unverändert bleiben, daß aber die Glieder des letzten Typus das Vorzeichen ändern.

Daraus sehen wir, daß das Abbild eines durchlässigen Gitters bei asymmetrischer Abblendung asymmetrisch zu der Mitte des Gitters ist, und auch asymmetrisch in jedem  $\gamma$ -Intervall bleibt.

Alle in dieser Arbeit gefundenen theoretischen Resultate wurden experimentell geprüft und es ergab sich, daß die Abbessche Abbildungstheorie im allgemeinen mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt. Die einzelnen Fälle werden nächstens näher untersucht.

Breslau, Januar 1912.

(Eingegangen 19. Januar 1912.)

**9. Über das Ausbleichen  
von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum;  
von P. Lasareff.**

(Zweite Mitteilung.)

In meiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, daß innerhalb eines einfachen Absorptionsstreifens die Menge des zersetzten Farbstoffes der absorbierten Energiemenge direkt proportional ist und von der Wellenlänge nicht abhängt. Es erschien von Interesse, die Untersuchung auf solche Farbstoffe auszudehnen, welche zwei übereinander gelagerte Absorptionsbanden besitzen. Diese neue Untersuchung wurde nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode ausgeführt. Untersucht wurden: das *Cyanin* (von Grüber) und das *Orthochrom* (von Meister, Lucius und Brünig) in Form von Schichten reiner Substanz, welche nach der Methode von Pflüger<sup>2)</sup> aus warmen alkoholischen Lösungen auf Glas niedergeschlagen werden; das *Pynawerdol* wurde in Kollodiumhäutchen gelöst untersucht.

Es sei hier noch bemerkt, daß eine Anzahl reiner Farbstoffe für die Versuche sich in vollkommen homogenen Schichten nach der Methode von Pflüger *nicht* herstellen ließen: kurze Zeit nach dem Verdunsten des Alkohols verloren die Schichten ihr glasiges Aussehen, wurden trübe und erhielten ein kristallinisches Gefüge.

Am Schlusse dieser zweiten Mitteilung ist eine allgemeine Theorie der photochemischen Vorgänge gegeben.

**I. Die Vorversuche.**

Das stark ausgeprägte selektive Reflexionsvermögen der untersuchten festen Farbstoffe mußte bei den photometrischen

1) P. Lasareff, Ann. d. Phys. (4) 24. p. 661. 1907.

2) A. Pflüger, Wied. Ann. 65. p. 181. 1898.

Messungen der zersetzten Farbstoffmengen berücksichtigt werden und erforderte eine besondere Untersuchung, welche in folgender Weise ausgeführt wurde: die Strahlen des Nernststiftes  $N$  (Fig. 1) werden durch die Linse  $L_1$ , das Rutherfordprisma  $RP$  und die Linse  $L_2$  in Form eines Spektrums auf die zu untersuchende Farbstoffschicht  $P$  entworfen; das System  $NL_1RPL_2P$  ist als Spektroskop zusammengebaut, und um die Achse  $O$ , welche durch die Hinterfläche des Prismas geht, drehbar. Die von  $P$  reflektierten Strahlen gehen durch die Linse  $L_2$ , werden an der Hinterfläche des Prismas reflektiert und durch die Linse  $L_3$  zu einem reellen Bilde des Reflexionsspektrums auf das Kollimatorende  $K$  eines Lummer-Brodhuhnschen Photometers<sup>1)</sup> entworfen; um die verschiedenen Bezirke des Spektrums auf den Spalt zu bringen, genügt eine Drehung des Spektroskops  $RP$  um die Achse  $O$ . Als Vergleichslichtquelle dient eine Glühlampe  $G$ , deren Licht durch einen rotierenden Sektor nach Brodhuhn<sup>2)</sup> passend geschwächt wird.

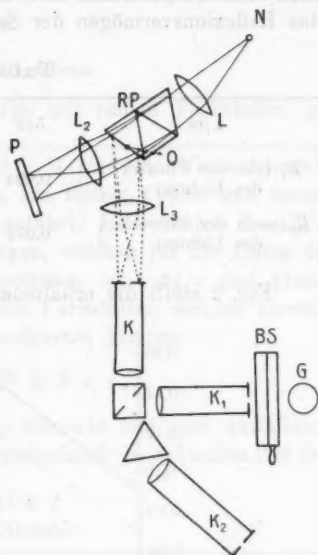


Fig. 1.

Bei den Messungen wurde zuerst das Reflexionsspektrum des Farbstoffes für verschiedene Wellenlängen photometriert<sup>3)</sup>, hierauf die Farbstoffschicht  $P$  durch einen Silberspiegel ersetzt

1) O. Lummer u. E. Brodhuhn, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 192. 1892.

2) E. Brodhuhn, Zeitschr. f. Instrumentenk. 14. p. 810. 1894.

3) Das Reflexionsvermögen wurde nur für das Absorptionsgebiet gemessen; in diesem Gebiete absorbierten die untersuchten Schichten 0,7–0,9 der auffallenden Lichtmenge und eine störende Reflexion an der Grenze Farbstoff-Glas konnte deshalb nicht auftreten.

und die photometrischen Messungen für dieselbe Wellenlänge wiederholt: das Verhältnis der an dem Farbstoff reflektierten Lichtmenge  $J_r$  zu derjenigen am Silberspiegel  $J_s$  (dessen Reflexionsvermögen gleich 1 gesetzt ist) ergibt das Reflexionsvermögen  $R$  des Farbstoffes.

Wird eine Cyaninschicht der ausbleichenden Wirkung des auffallenden Spektrums eine Stunde lang exponiert, so nimmt das Reflexionsvermögen der Schicht etwas ab.

Tabelle I.

$\lambda \mu\mu$	542	576	595	618
$R_1$ (vor der Einwirk. des Lichtes) }	0,094	0,148	0,166	0,158
$R_2$ (nach der Einwirk. des Lichtes) }	0,071	0,119	0,131	0,147

Fig. 2 stellt die erhaltenen Resultate graphisch dar.

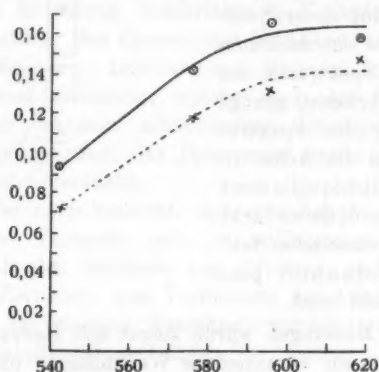


Fig. 2. Cyanin.

Aus der angeführten Tabelle und der Fig. 2 ist ersichtlich, daß bei Cyanin die Abnahme des Reflexionsvermögens nicht groß ist und mit genügender Annäherung bei den folgenden Messungen als konstant und gleich ihrem Anfangswerte angenommen werden kann. Bei Orthochrom erwies sich diese Abnahme des Reflexionsvermögens noch geringer als bei Cyanin.



Für jede der für die definitiven Messungen dienende Farbstoffschicht wurde das Reflexionsvermögen nach der beschriebenen Methode gemessen. Um zu ermitteln ob die untersuchten Farbstoffe beim Ausbleichen farbige Zersetzungsprodukte liefern, welche die photometrischen Messungen beeinflussen könnten, wurden Proben der Farbstoffe bis zur völligen Entfärbung dem Lichte ausgesetzt: es erwies sich, daß solche Produkte nicht gebildet werden.

## II. Die Versuche.

Zuerst wurden die Versuche mit reinen Farbstoffen gemacht.

In den folgenden Tab. 2 u. 3 sind die Versuchsergebnisse, welche für die Schichten aus festem Cyanin und festem Orthochrom erhalten wurden, angeführt. Es bedeuten  $R = J_r/J_s$  das gemessene Reflexionsvermögen, welches für die Dauer des Versuches als konstant angenommen ist,  $\Delta c/c$  der photometrisch gemessene Bruchteil des Farbstoffes, welcher zersetzt wurde<sup>1)</sup>,  $Q$  die Menge der absorbierten Energie

$$Q = \frac{q_1 + q_2}{2} \times E \times \tau,$$

wobei durch  $E$  die in g-cal pro Sekunde und qcm auffallende Strahlungsenergie<sup>2)</sup>,  $\tau$  die Versuchsdauer in Sekunden (bei den

Tabelle 2.  
Cyanin (Grübler).

$\lambda \mu\mu$	543	561	580	604	632
$R$	0,106	0,161	0,199	0,213	0,219
$Q \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2}$	0,186	0,223	0,339	0,632	0,864
$\frac{\Delta c}{c}$	0,062	0,059	0,063	0,091	0,114
$\frac{\Delta c}{c \cdot Q}$	0,333	0,264	0,186	0,144	0,147
$\frac{k}{k_m}$	0,792	1,000	0,954	0,865	0,529

1) Vgl. P. Lasareff, l. c. p. 666.

2) Über deren Messung vgl. l. c. p. 665—666.

angeführten Versuchen  $\tau = 3600$  Sek. = 1 Stunde) und  $q_1$  und  $q_2$  die Bruchteile der am Anfang und am Ende des Versuches absorbierten Energiemengen bedeuten (sie lagen zwischen 0,9 und 0,7); das Verhältnis  $k/k_m$  charakterisiert den Verlauf der Absorption und gibt das Verhältnis der Absorption für die betreffende Wellenlänge  $\lambda$  zu der maximalen Absorption im untersuchten Gebiete des Spektrums.

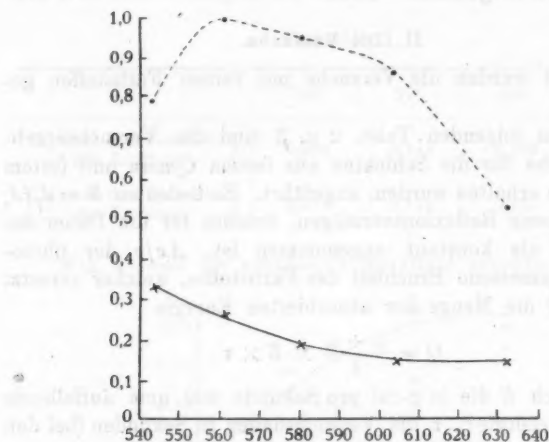


Fig. 3. Cyanin.

Tabelle 3.

*Orthochrom* (Meister, Lucius und Brünig, Höchst a./M.).

$\lambda \mu\mu$	543	561	580	604
$R$	0,166	0,167	0,175	0,211
$Q \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2}$	0,146	0,183	0,298	0,433
$\frac{\Delta c}{c}$	0,083	0,094	0,135	0,175
$\frac{\Delta c}{c \cdot Q}$	0,568	0,513	0,454	0,404
$\frac{k}{k_m}$	1,000	0,790	0,908	0,482

In den Figg. 3 u. 4 sind die Werte  $\Delta c/Qc$  (ausgezogene Kurven) und  $k/k_m$  (punktierte Kurven) in ihrer Abhängigkeit von  $\lambda$  wiedergegeben.

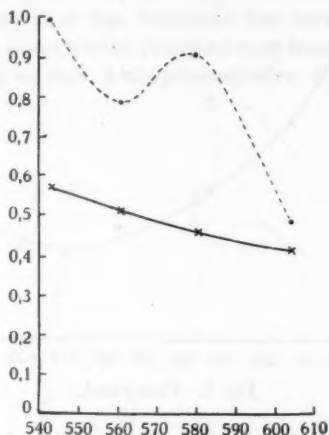


Fig. 4. Orthochrom.

Dieselbe Erscheinung, welche für reines festes *Cyanin* und reines festes *Orthochrom* beobachtet wurde, ließ sich auch für mit *Pinacyanol* gefärbten Kollodiumhäutchen nachweisen, wie es aus der Tab. 4 und der Fig. 5 folgt.

Tabelle 4.

*Pinacyanol* (Meister, Lucius und Brünig) Versuchsdauer 4 Minuten.

$\lambda \mu\mu$	536	554	574	596	608	620	632
$Q \frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2}$	0,0094	0,0217	0,0322	0,0444	0,0598	0,0658	0,0581
$\frac{\Delta c}{c}$	0,080	0,119	0,121	0,123	0,122	0,148	0,194
$\frac{\Delta c}{c \cdot Q}$	8,54	5,48	3,76	2,77	2,04	2,25	3,84
$\frac{k}{k_m}$	0,218	0,466	0,612	0,665	1,000	0,941	0,461

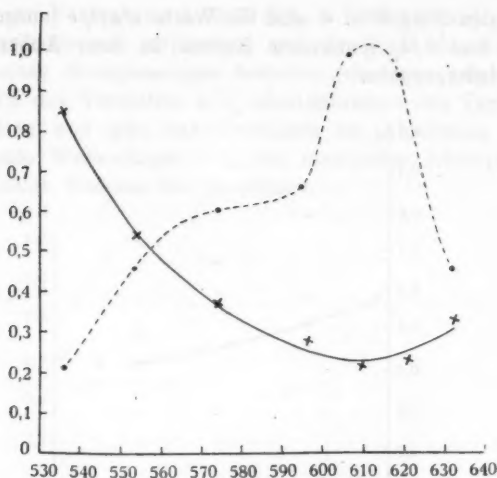


Fig. 5. Pinacyanol.

Aus den angeführten Tabellen und Figuren folgt, daß bei Cyanin, Orthochrom und Pinacyanol das Verhältnis der zersetzten Farbstoffmengen zu den absorbierten Energiemengen innerhalb des Absorptionsgebietes *nicht* konstant ist und für kürzere Wellenlängen merklich zunimmt.

In meiner ersten Mitteilung habe ich nachgewiesen (l. c. p. 668—669), daß innerhalb eines einfachen Absorptionsstreifens mit nur einem Maximum das oben angeführte Verhältnis konstant ist. Die Abweichungen von dieser einfachen Beziehung, welche die neuen Messungen an Cyanin, Orthochrom und Pinacyanol ergaben, lassen sich jedoch in einfacher Weise erklären, wenn wir berücksichtigen, daß das Absorptionsgebiet — das Verhältnis  $k/k_m$  — aus *zwei* (oder mehreren) übereinander gelagerten Absorptionsbanden besteht, und die Annahme machen, daß in jeder dieser Banden das Ausbleiben mit einer konstanten, aber von denen der anderen Banden *verschiedenen* Geschwindigkeit vor sich geht.

Um den Verlauf der Zersetzung in diesem Falle an einem Beispiele zu erläutern, machen wir die Annahme, wir hätten einen Farbstoff, in welchem das Verhältnis  $k/k_m$  und mithin

die Verteilung der absorbierten Energiemenge durch die Kurve *CC* (Fig. 6) gegeben ist und daß dieses Absorptionsspektrum aus der Überlagerung von zwei einfachen Absorptionsstreifen *A* und *B* besteht; wir nehmen weiter an, daß in dem Absorptionsstreifen *A* das Verhältnis der zersetzten Farbstoffmenge zu der absorbierten Energiemenge konstant und fünfmal größer ist, als in dem Absorptionsstreifen *B*; dann stellt die

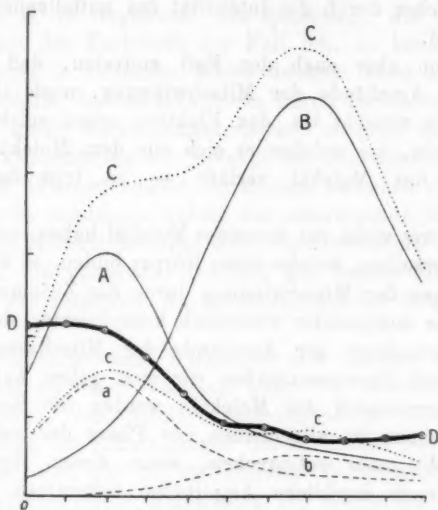


Fig. 6.

Kurve *a* die Menge der im Streifen *A*, die Kurve *b* der im Streifen *B* zersetzten Substanzmenge und die Kurve *cc* — ihre Summe — mithin die Verteilung der Zersetzung in dem Absorptionsgebiete *CC* dar. Bilden wir in diesem Falle für jede Wellenlänge das Verhältnis der zersetzten Substanzmenge (*cc*) zu der absorbierten Energiemenge (*CC*), so ist dieses Verhältnis *nicht* konstant und wird durch die Kurve *DD* dargestellt; in unserem Beispiele wächst dieses Verhältnis mit abnehmender Wellenlänge, wie es bei den beschriebenen Versuchen beobachtet wurde.

### III. Zur Theorie photoelektrischer und photochemischer Vorgänge.

Wir wollen zuerst ein einzelnes Molekül ins Auge fassen, welches durch einen auffallenden Lichtstrahl getroffen wird. Es werden dann seine ruhenden Elektronen in Mitschwingung versetzt, deren Amplitude zuerst rasch zunimmt, dann immer langsamer wächst und sich einem bestimmten Maximalwert nähert, welcher durch die Intensität des auffallenden Lichtes bedingt wird.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß bei der wachsenden Amplitude der Mitschwingung, noch ehe deren Maximalwert erreicht ist, das Elektron schon solche Amplituden erreicht, bei welchen es sich aus dem Molekül herausreißt und das Molekül verläßt — es tritt dann Ionisation ein.

Wenn wir nicht ein einzelnes Molekül haben, sondern ein Komplex derselben, welche einen Körper bilden, so werden die Erscheinungen der Mitschwingung durch das Zusammenstoßen der Moleküle miteinander wesentlich komplizierter, da das ungestörte Anwachsen der Amplitude der Mitschwingung nur zwischen zwei Zusammenstößen vor sich gehen kann; nach jedem Zusammenstoß der Moleküle werden die Bewegungen ihrer Elektronen im allgemeinen der Phase des auffallenden Lichtes nicht mehr entsprechen, wenn diesen Bewegungen überhaupt noch merkliche Amplituden zukommen. Hieraus ist ersichtlich, daß selbst bei einer Lichtintensität, welche genügen würde, jedes Molekül zu zerstören, in einem Komplex sich zusammenstoßender Moleküle nur diejenigen einzelnen Moleküle zerstört (ionisiert) werden, auf welche das Licht unter annehmend günstigen Bedingungen hinreichend lange ungestört hat einwirken können.

Die Ausscheidung von Elektronen aus den Molekülen — die Ionisation — muß man als erstes Stadium des photochemischen Prozesses auffassen, welches dann unmittelbar von chemischen Reaktionen in der ionisierten Substanz begleitet wird. Hieraus folgt, daß unabhängig davon, ob der darauffolgende chemische Prozeß ein endothermischer oder ein exothermischer ist, immer eine bestimmte Menge Lichtenergie

für die Ionisation der Substanz aufgenommen wird, und diese Energie ist die chemische Arbeit, welche der Lichtstrahl leistet; der überaus größte Teil der absorbierten Lichtenergie bleibt für die Ionisation des Stoffs dank den störenden Zusammenstößen der Moleküle nicht ausgenützt und geht in Wärme über. Wenn eine Substanz unmittelbar durch das Licht nicht zersetzt wird und eine photochemische Reaktion nur in Gegenwart eines zweiten chemisch-aktiven Körpers eintritt (z. B. in Gegenwart von Sauerstoff, wie es bei dem Ausbleichen der Farbstoffe der Fall ist), so können wir uns den Vorgang in folgender Weise denken: wenn in der Nähe eines Moleküls, dessen Elektronen durch Lichtabsorption eine genügend große Schwingungsamplitude erhalten haben, in bestimmter Orientierung ein Molekül des reaktionsfähigen Stoffs (Sauerstoff, Wasser) kommt, so können zwischen diesen Molekülen Kräfte entstehen, welche das schwingende Elektron aus dem ersten Molekül herausreißen — als sekundäre Erscheinung tritt dann die chemische Bindung der beiden Moleküle ein. (Bindung des zerstörten Farbstoffmoleküls mit dem Sauerstoffmolekül.)

Die beschriebenen Wirkungen des Lichtes ermöglichen den photochemischen Vorgang näher zu erörtern: bei den Temperaturen, bei welchen photochemische Vorgänge eintreten, haben die Schwingungen der Elektronen nur sehr kleine Amplituden, und nur bei viel höheren Temperaturen kommen den Elektronen solche Amplituden zu, welche sie bei der Belichtung erhalten — hiernach wird es verständlich, daß alle photochemischen Reaktionen dieselben Eigenschaften besitzen, wie chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die Existenz eines Schwellenwertes der photochemischen Reaktion unschwer erklärt werden kann: wenn die Intensität des auffallenden Lichtes unter einen bestimmten Wert sinkt, so können die Elektronen in *keinem* Molekül durch Mitschwingung diejenigen Amplituden erreichen, bei denen Ionisation eintritt — mit ihr bleibt aber auch die photochemische Reaktion aus und der Körper bleibt bei so schwacher Beleuchtung unbegrenzt lange unverändert.

Die angeführten Überlegungen lassen es voraussehen, daß

die photochemischen Erscheinungen nicht an bestimmte Spektralgebiete gebunden sind, sondern bei allen Substanzen und bei solchen elektromagnetischen Schwingungen auftreten können, welche von der betreffenden Substanz selektiv (durch Resonanz) absorbiert werden, vorausgesetzt, daß die Intensität der absorbierten Schwingung über dem Schwellenwerte der Empfindlichkeit liegt und sie also ionisierend wirken kann.

Moskau, Physik. Laboratorium d. Kaiserl. Techn. Hochschule, November 1911.

(Eingegangen 20. Januar 1912.)

*Anmerkung bei der Korrektur.* Um die in der vorliegenden Arbeit ausgesprochene Vorstellung über die Struktur der Absorptionsstreifen von Farbstoffen einer näheren Prüfung zu unterwerfen, wurden vor kurzem Absorptionsmessungen mit in flüssiger Luft abgekühlten Farbstoffschichten von mir vorgenommen. Die orientierenden Versuche zeigten, daß bei Pinacyanol in Kollodiumhäutchen die Trennung beider übereinander gelagerter Absorptionsbanden bei der Temperatur der flüssigen Luft sich sehr bequem beobachten läßt, so daß der Absorptionsstreifen, welcher bei Zimmertemperatur nur ein Maximum zeigt (vgl. Fig. 5), bei jener Temperatur zwei scharf getrennte Maxima (bei  $\lambda = 556$  und bei  $\lambda 610$ ) hat.



10. *Entgegnung auf Hrn. Starks Bemerkung  
zu meiner Abhandlung  
über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien  
des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum;  
von F. Lunkenheimer.*

Hr. Stark hat in einer Bemerkung<sup>1)</sup> meine in der Überschrift genannte Abhandlung<sup>2)</sup> kritisiert. Meine vielleicht etwas zu kurz gehaltenen Ausführungen<sup>3)</sup> hat Hr. Stark, wie ich aus der ersten Hälfte seiner Bemerkung schließen muß, offenbar nicht richtig verstanden. Es handelt sich um die Diskussion der folgenden drei von mir l. c. genauer beschriebenen Beobachtungen.

I. Beobachtungen senkrecht zur Translationsrichtung der Kanalstrahlen.

Kathode: Zylinder 2 cm lang, Bohrung 5 mm weit.

Resultat: Nach Kurve 1 Fig. 5 (l. c. p. 147) nimmt das Schwärzungsverhältnis  $H_\beta:H_\alpha$  von:

rund 1	bei	1,4 mm	Funkenstrecke	
über 1,08	„	4,0	„	„
auf 1,40	„	13	„	zu.

II. Beobachtungen an der ruhenden Linie in der Translationsrichtung der Kanalstrahlen.

Kathode: wie unter I.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 36. p. 861—865. 1911.

2) F. Lunkenheimer, Ann. d. Phys. 36. p. 134—152. 1911; im folgenden l. c. zitiert.

3) l. c. 147 u. 148.

*Resultat:* Nach Kurve 2 Fig. 5 (l. c. p. 147) innerhalb der Versuchsfehler identisch mit dem Resultat der Methode I.

III. Beobachtungen senkrecht zur Translationsrichtung der Kanalstrahlen (also wie bei I.); subjektiv photometriert.

Kathode: 5 cm lang, Bohrung 3,5 mm weit.

*Resultat:* Innerhalb 15 Proz. Beobachtungsfehler *Konstanz* des Intensitätsverhältnisses.

Bei den Beobachtungen I—III strömte der Wasserstoff durch eine enge Kapillare aus einem Vorratsgefäß in den Entladungsraum, von dort durch die Bohrung der Kathode, die in das Glasrohr stets exakt eingepaßt war, in den Beobachtungsraum, der durch eine weite Rohrleitung mit der dauernd laufenden Gaedepumpe verbunden war. Die Entladungsspannung wurde dadurch variiert, daß der Druck im Vorratsgefäße geändert wurde. Es war also stets auch zwischen Entladungs- und Beobachtungsraum ein Druckunterschied, der bei gleichen Drucken im Entladungsraum (gleichen Entladungsspannungen) bei der Methode III wegen der langen und engen Bohrung der Kathode größer war, als bei den Methoden I und II, wo eine kurze, weite Bohrung verwendet wurde. Bei den beiden ersten Methoden erstreckte sich also die Druckänderung, die im Entladungsraum eine bestimmte Änderung des Kathodenfalles herbeiführte, in verhältnismäßig wenig vermindertem Betrage auch auf den Beobachtungsraum; bei der dritten Methode war die entsprechende Druckänderung im Beobachtungsraum ersichtlich viel geringer. Ich kann also zwar nicht behaupten, daß bei den Beobachtungen nach Methode III während der Änderungen des Druckes im Entladungsraum der Druck im Beobachtungsraum *konstant* geblieben wäre; wohl aber, daß er *konstanter* geblieben ist, als bei den entsprechenden Beobachtungen nach I und II. Das genügt aber zur Erklärung des scheinbaren Widerspruches; ich habe nämlich gezeigt: 1. daß das Intensitätsverhältnis sich mit der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen jedenfalls nicht wesentlich (15 Proz.) ändert, wenn man im Beobachtungsraum den Druck nach Möglichkeit konstant hält (III); 2. daß das Intensitätsverhältnis mit der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen merklich wächst, wenn gleichzeitig der Druck im Beobachtungsraum wächst (I); die

Änderung des Intensitätsverhältnisses ist bei den hierher gehörigen Beobachtungen der Herren Stark und Steubing<sup>1)</sup>, deren objektive Richtigkeit ich natürlich nicht bestreiten will, noch wesentlich größer als bei mir unter I, weil bei deren Beobachtungsmethode die zur Änderung des Kathodenfalles im Entladungsraum nötige Druckänderung ohne jede Minderung auch auf den Beobachtungsraum sich erstrecken mußte; 3. daß die Änderung des Intensitätsverhältnisses, die man transversal an (ruhender + bewegter) Intensität beobachtet, wenn sich der Druck im Beobachtungsraum genügend stark mit ändert (I), wiedergefunden wird, wenn man an demselben Rohr unter identischen elektrischen und Strömungsbedingungen, longitudinal die ruhende Linie allein beobachtet (II). Für diesen Effekt kann also unmöglich die Ursache in den Eigenschaften der Emission der Kanalstrahlen gesucht werden.<sup>2)</sup> Ich bin vielmehr der Ansicht, daß die bisher besprochenen Änderungen des Intensitätsverhältnisses (auch die von den Herren Stark und Steubing<sup>1)</sup> beobachteten) wahrscheinlich durch die Änderung des Gasdruckes im Beobachtungsraum hervorgerufen wurden. Allerdings ist der Versuch, die Lichtemission von Kanalstrahlen verschiedener Spannung bei gleichem Druck zu vergleichen von mir nicht gemacht. Es ist daher auch noch nicht bewiesen, daß es sich wirklich nur um eine Wirkung des Druckes handelt. Aber die Messungen am Dopplerstreifen von Paschen und mir zeigen, daß bei gleichem Druck keine erhebliche Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Geschwindigkeit eintritt. So können die Änderungen des Intensitätsverhältnisses, das man an der Gesamtintensität beobachtet, nur auf Rechnung der ruhenden Linie und der Abhängigkeit der bewegten vom Druck gesetzt werden.

IV. Außerdem habe ich (l. c. p. 148 ff.) Beobachtungen am Dopplereffekt publiziert, auf die ich das Hauptgewicht legen muß. Hier wird die Intensitätsverteilung innerhalb der bewegten Intensität an verschiedenen Linien auf derselben Platte

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 26. p. 918—926. 1908.

2) Aus diesem Grunde habe ich auch die Messungen der Methode III nicht unter den Bedingungen von I und II wiederholt, sondern habe die unten genannte Methode IV vorgezogen, weil sie einwandfrei ist.

gemessen und verglichen.<sup>1)</sup> Dabei wurden verschiedene Röhren benutzt (Kathodenlänge 2—6 cm, Bohrung 3,5—5 mm). Diese Verschiedenheiten sind hier, im Gegensatz zu den Methoden I und III, bedeutungslos, weil hier die verschiedenen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen nicht durch Variation des Gasdruckes im Entladungsraum gewonnen werden, sondern bei gemeinsamem Gasdruck gleichzeitig vorhanden sind; diese Messungen entsprechen also bereits den von Hrn. Stark in seiner Bemerkung postulierten Beobachtungen bei konstantem Gasdruck: in einwandfreierer Weise als hier läßt sich letzteres überhaupt nicht realisieren.

*Resultat:* Mit zwei Spektrographen und einer Gitteranordnung wurde durch Vergleich der Dopplerschwärzungskurven verschiedener Linien derselben Platte (l. c. p. 148) innerhalb höchstens 20 Proz. Versuchsfehler Konstanz des Intensitätsverhältnisses gefunden; dabei variierten die zugrunde gelegten Geschwindigkeiten im Verhältnis 4:1.

Sollte ein von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen abhängiger Effekt vorhanden sein von der Größenordnung des von den Herren Stark und Steubing durch Beobachtungen in der Art meiner Methode I erhaltenen (ca. 70 Proz. für  $H_\alpha:H_\beta$  bei einer Variation der Maximalgeschwindigkeiten im Verhältnis 1,5:1), so hätte man hier, wo man von dem Ballast der ruhenden Linie frei ist, noch weit stärkere Änderungen des Intensitätsverhältnisses erwarten dürfen; die etwas weite Fehlergrenze von 20 Proz. ist also ungefährlich.

Nun wirft mir Hr. Stark vor, meine Dispersion sei relativ zu gering gewesen, um einen solchen Effekt entdecken zu können. Ich gebe nachstehend eine Tabelle über die Dispersion, die ich und die Herren Stark und Steubing benutzt haben:

Man sieht also, daß die Dispersion bei meinen Gitteraufnahmen nicht viel kleiner war, als die letzte der Herren Stark und Steubing. Ich muß es dabei als einen Vorzug meiner Aufnahmen bezeichnen, daß die Dopplerstreifen von  $H_\alpha$

1) Wie Hr. J. Stark, Ann. d. Phys. 28. p. 974—998. 1909.

	Stark und Steubing		Lunkenheimer		
	1909	vor 1909	Steinheil- spektrum	Hilger- spektrum	Gitter- spektrum
$H_{\alpha}$	20	100	—	—	33 Å.-E./mm
$H_{\beta}$	14	36	48	39	22
$H_{\gamma}$ {	18	23	26	28	22
	9				
$H_{\delta}$	13	18	—	—	—

(zweiter Ordnung) und  $H_{\gamma}$  (dritter Ordnung) vollkommen gleich breit sind (die Dispersionen verhalten sich wie 2:3, die Wellenlängen wie 3:2), die Streifen sich also unmittelbar so wie sie sind, zum Vergleich darbieten; dabei haben sich Besonderheiten gegenüber den Aufnahmen mit den Prismenspektrographen nicht gezeigt; es hätten mir also Unterschiede von der Größe, wie sie nach Stark und Steubing zu erwarten wären, nicht entgehen können, wenn auch meine Spektrographen über ein kleines Intervall von Geschwindigkeiten integriert haben. Ich muß also an dem Resultat meiner Beobachtungen am Dopplerstreifen (ich habe l. c. p. 151 die Resultate von 15 Spektrogrammen angeführt, von denen zehn Gitteraufnahmen sind) festhalten, daß innerhalb einer Fehlergrenze von 20 Proz. das Intensitätsverhältnis von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unabhängig ist. Das widerspricht allerdings durchaus den Angaben der Herren Stark und Steubing<sup>1)</sup>: „Indes sind bei einem bestimmten Kathodenfall die Verteilungskurven verschiedener Linien einander nicht ähnlich, vielmehr in dem Sinne voneinander verschieden, daß die bewegte Intensität größerer Geschwindigkeiten relativ zur Intensität kleinerer Geschwindigkeiten um so größer ist, je kleiner die Wellenlänge ist.“ Die Verfasser geben selbst zu, daß ihr Beobachtungsmaterial unzureichend ist<sup>2)</sup>, was denn auch in der

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28. p. 988. 1909; auf seine früheren Beobachtungen (Ann. d. Phys. 21. p. 401—456. 1906) darf sich Hr. Stark hier nicht beziehen; denn diese sind mit „unzureichender“ Dispersion angestellt worden.

2) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28. p. 987 Zeile 1—3 von unten, p. 988 oben, 1909.

Tat aus den Tabbl. II—V (l. c. p. 983 u. 984) zur Evidenz hervorgeht: das ganze Material besteht nämlich — von den Belegen, denen Hr. Stark das Gewicht „0“ beimißt, und der Platte 29a mit verwaschenem  $H_\beta$ -Effekt abgesehen — in den zwei Platten 29b und 30, die nur einen Vergleich der Dopplereffekte von  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  ermöglichen; da der Kathodenfall bei beiden Aufnahmen zu 1200 Volt angegeben ist, also von breiten Streifen keine Rede sein kann, sind die Meßobjekte zu dem noch wenig günstig. Würde man etwa auch Aufnahmen von ungefähr gleicher Entladespannung und ungefähr gleicher Expositionszeit als zum Vergleich geeignet heranziehen wollen (hier kämen etwa die Aufnahmen Nr. 19 und 27 für  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  in Betracht), so würde man mit Hrn. Stark selbst in Konflikt geraten, da er ein derartiges Vorgehen bereits als unzulässig bezeichnet hat.<sup>1)</sup> Aber auch zu den beiden obengenannten Aufnahmen fehlt jede Angabe über den quantitativen Verlauf der Schwärzungskurven, so daß man sich von den Abweichungen, die die Beobachter festgestellt haben, auch nicht ein angenähertes Bild machen kann.

In meiner Abhandlung habe ich erwähnt, daß meine Beobachtungen mit denen von Hrn. Paschen<sup>2)</sup> übereinstimmen. Da Hr. Paschen etwa mit der doppelten Dispersion wie Hr. Stark arbeitete, so sollten seine Messungen für diesen besonders beweiskräftig sein, da er ja große Dispersion verlangt. Dazu heißt es aber in der Bemerkung (p. 864 unten): „Ich verweise in dieser Hinsicht zunächst auf eine frühere Mitteilung<sup>3)</sup> von mir, in der ich zeigte, daß die Beobachtungen Paschens im Sinne einer Verschiedenheit der Intensitätsverteilung zu deuten sind.“ Hr. Stark fügt aber nicht hinzu, daß Hr. Paschen daraufhin gegen diese Deutungsversuche Verwahrung einlegte:<sup>4)</sup>

„Meine Tab. I läßt keine solche Verwertung zu, wie

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 23. p. 801. 1907.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 23. p. 798. 1907.

4) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 997 Mitte. 1907.

Hr. Stark p. 801 Absatz 1 meint, sondern nur den Schluß, daß kein Anhaltspunkt für die Behauptung des Hrn. Stark vorhanden ist.<sup>1)</sup>

Schließlich führt Hr. Stark noch die von ihm publizierten Beobachtungen an, nach denen im Dopplereffekt der langwelligen Linien geringere Geschwindigkeiten vorkommen sollen als in dem der kurzwelligen. Ich glaube nicht, daß dieser Schwellenwerteffekt schon sicher gestellt ist; Hr. Paschen<sup>2)</sup> findet ihn nicht, und die Messungen von Hrn. Royds<sup>3)</sup>, die Hr. Stark zu seiner Unterstützung anführt, beziehen sich gar nicht auf Beobachtungen an den eigentlichen Kanalstrahlen in dem Raum hinter der Kathode, sondern sind in dem viel kompliziertere Verhältnisse darbietenden Entladungsraum angestellt worden. Abgesehen davon kann man aus der Royds'schen Tabelle aber auch nichts Sicheres schließen, da sie Unstimmigkeiten enthält; es ist jedenfalls mehrfach der zur maximalen Schwärzung gehörige Geschwindigkeitswert kleiner als der Schwellenwert angegeben, was doch nicht sein kann; auch stimmen die Schwellenwerte von Royds nicht mit denen von Stark und Steubing überein.

Ich glaube deshalb auch nicht, daß durch die Arbeit von Hrn. Royds, die sich, wie gesagt, gar nicht auf die eigentlichen Kanalstrahlen bezieht, die oben zitierte Verwahrung Hrn. Paschens annulliert ist. Ich will aber die Möglichkeit der Existenz des Schwellenwerteffektes gar nicht bestreiten<sup>4)</sup>; nur die Schlüsse, die Hr. Stark daraus bezüglich meiner Resultate zieht, „denn selbst wenn die Maximalintensität bei derselben Geschwindigkeit für verschiedene Wellenlängen läge, so würden sich doch unter keinen Umständen die ansteigenden Äste der Verteilungskurven verschiedener Wellenlängen durch entsprechende Wahl des Ordinatenmaßstabes zum Zusammenfallen bringen lassen, da die ansteigenden Äste von verschiedenen Schwellenwerten ausgehen“ — kann ich keines-

1) Bezüglich der Arbeit von Royds vgl. den folgenden Absatz.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

3) T. Royds, Phil. Mag. 18. p. 895. 1909.

4) Meine Beobachtungen können in dieser Frage nichts entscheiden.



wegs anerkennen. Nehmen wir einmal an, die Schwärzungskurven des Dopplerstreifens setzten tatsächlich für die einzelnen Spektrallinien bei etwas verschiedenen Geschwindigkeits-(Abszissen)werten ein; sollte Hr. Stark daraufhin etwa behaupten wollen, dieses Einsetzen könnte nicht derart (d. h. mit solcher Ordinate) erfolgen, wie es einem konstanten Intensitätsverhältnis entspricht?<sup>1)</sup>

Zum Schluß muß ich noch den Versuch des Hrn. Stark zurückweisen, die Zuverlässigkeit der in meiner Abhandlung niedergelegten Resultate dadurch zu erschüttern, daß er mir vorwirft, ich hätte keine Angaben über wesentliche Versuchsbedingungen gemacht, so daß meine Beobachtungen mit den von ihm und Hrn. Steubing ausgestellten nicht verglichen werden könnten. Er verlangt dann, ich hätte die Länge des Kathodendunkelraumes messen sollen, den Kathodenfall in Volt angeben, nicht dafür die Länge einer parallel zur Röhre geschalteten Funkenstrecke; bei letzterer hätte ich wenigstens den Durchmesser der Kugeln (ca. 1,5 cm) angeben sollen, und ob ich zur Vermeidung des Entladeverzugs die Luft zwischen den Kugeln schwach ionisiert hätte (nein). Ich bemerke dazu lediglich, daß die Länge des Dunkelraumes bei den höheren Spannungen nicht meßbar war; daß wohl kein Physiker annehmen wird, ich hätte Funken von 10 mm Länge mit Kugeln unter 5 mm Durchmesser gemessen — 10 mm Funkenstrecke entsprechen bei 5 mm Kugeldurchmesser 20000 Volt, bei 50 mm Durchmesser 33000 Volt; ob ich 20000 Volt oder 33000 Volt an der Röhre gehabt habe, ist für die Beurteilung meiner Resultate ganz gleichgültig, da nirgends der Absolutwert der Entladungsspannung gebraucht wird; bei 4 mm Funkenstrecke betragen die Unterschiede bei verschiedenen Kugelradien nur einige Prozente —, und daß die Ionisierung der Funkenstrecke vollständig überflüssig gewesen wäre, da eine Messung des Entladungspotentials mit einer solchen Genauigkeit, daß die Aufhebung der Verzögerung Sinn gehabt

1) Im Gebiet der kritischen Schwellenwerte würde natürlich das Intensitätsverhältnis durch Sprung unendlich werden; darüber kommt man aber auch mit der Annahme eines variablen Intensitätsverhältnisses nicht hinweg, da eben der Begriff des Schwellenwertes schon eine Unstetigkeit in der Intensitätsverteilung involviert.



hätte, nicht nötig war und infolgedessen auch gar nicht angestrebt wurde. Den Anschluß von meinen Angaben über die Funkenlänge an die Spannungswerte in Volt hätte Hr. Stark übrigens auf Grund meiner Angabe (l. c. p. 146, Zeile 1 und 2) finden können, daß das von ihm mit Hrn. Steubing untersuchte Spannungsgebiet in meinem Maße etwa 1—4 mm Funkenstrecke entsprach.

Fiskaa (Norwegen), 8. Dezember 1911.

(Eingegangen 19. Dezember 1911.)

**11. Thermodynamische Begründung  
des photochemischen Äquivalentgesetzes;  
von A. Einstein.**

Im folgenden wird auf wesentlich thermodynamischem Wege gleichzeitig das Wiensche Strahlungsgesetz und das photochemische Äquivalentgesetz abgeleitet. Unter dem letzteren verstehe ich den Satz, daß es zur Zersetzung eines Grammäquivalentes durch einen photochemischen Vorgang der absorbierten Strahlungsenergie  $Nh\nu$  bedarf, falls man mit  $N$  die Zahl der Moleküle im Gramm-Mol, mit  $h$  die bekannte Konstante in Plancks Strahlungsformel, mit  $\nu$  die Frequenz der wirksamen Strahlung bezeichnet.<sup>1)</sup> Das Gesetz erscheint im wesentlichen als eine Konsequenz der Voraussetzung, daß die Zahl der pro Zeiteinheit zersetzten Moleküle der Dichte der wirksamen Strahlung proportional ist; doch ist hervorzuheben, daß die thermodynamischen Zusammenhänge und das Strahlungsgesetz es nicht gestatten, diese Annahme durch eine beliebige andere zu ersetzen, wie am Schlusse der Arbeit kurz gezeigt wird.

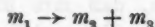
Aus dem Folgenden geht ferner klar hervor, daß das Äquivalentgesetz bzw. die zu demselben führenden Annahmen nur so lange gelten, als die wirksame Strahlung dem Gültigkeitsbereiche des Wienschen Gesetzes angehört. Für solche Strahlung aber ist nun an der Gültigkeit des Gesetzes kaum mehr zu zweifeln.

**§ 1. Über das thermodynamische Gleichgewicht  
zwischen Strahlung und einem teilweise dissoziierten Gase vom  
Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes.**

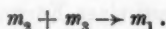
Es sei in einem Volumen  $V$  eine Mischung dreier chemisch verschiedener Gase mit den Molekulargewichten  $m_1, m_2, m_3$

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 4. (17). p. 132.

vorhanden.  $n_1$  sei die Anzahl g-Mole des ersten,  $n_2$  die des zweiten,  $n_3$  die des dritten Gases.<sup>1)</sup> Zwischen diesen drei Molekülarten sei eine Reaktion möglich, darin bestehend, daß ein Molekül erster Art zerfällt in ein Molekül zweiter und ein Molekül dritter Art. Bei thermodynamischem Gleichgewichte besteht gleiche Häufigkeit der Reaktionen



und



Wir wollen den Fall ins Auge fassen, daß der Zerfall von Molekülen  $m_1$  ausschließlich durch die Wirkung der Wärmestrahlung erfolge, und zwar unter der Wirkung eines Teiles der Wärmestrahlung, dessen Frequenz sich wenig von einer gewissen Frequenz  $\nu_0$  unterscheidet. Die bei einem derartigen Zerfall im Mittel absorbierte Strahlungsenergie sei  $\epsilon$ . In diesem Falle muß umgekehrt bei dem Prozeß der Vereinigung von  $m_2$  und  $m_3$  zu  $m_1$  Strahlung von der Frequenzgegend  $\nu_0$  emittiert werden, und zwar ausschließlich Strahlung von der Frequenzgegend  $\nu_0$ , und es muß die bei einem Wiedervereinigungsprozeß emittierte Strahlungsenergie im Mittel ebenfalls gleich  $\epsilon$  sein, da sonst das Strahlungsgleichgewicht durch die Existenz des Gases gestört würde; denn die Zahl der Zerfallprozesse ist gleich der Zahl der Vereinigungsprozesse.

Besitzt das Gasgemisch die Temperatur  $T$ , so wird thermodynamisches Gleichgewicht des Systems jedenfalls bestehen können, wenn die im Raum befindliche Strahlung in der Umgebung der Frequenz  $\nu_0$  diejenige (monochromatische) Dichte  $\rho$  besitzt, welche zur Wärmestrahlung der Temperatur  $T$  gehört. Wir analysieren nun die beiden einander gerade aufhebenden Reaktionen genauer, indem wir über den Mechanismus derselben gewisse Annahmen machen.

Der Zerfall eines Moleküls erster Art geschehe so, wie wenn die übrigen Moleküle nicht da wären (Annahme I). Daraus folgt, daß wir die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art deren Anzahl ( $n_1$ ) unter sonst gleichen Umständen proportional, und daß wir die Zahl der pro Zeiteinheit

1) Natürlich kann eines der Gase mit den Indizes 2 und 3 aus Elektronen bestehen.

zerfallenden Moleküle als von den drei Gasdichten unabhängig anzusetzen haben. Außerdem nehmen wir an, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül erster Art in einem Zeitteilchen zerfalle, der monochromatischen Strahlungsdichte  $\varrho$  proportional sei (Annahme II).

Hauptsächlich von der zweiten dieser Annahmen muß hervorgehoben werden, daß ihre Richtigkeit durchaus nicht selbstverständlich ist. Sie enthält die Aussage, daß die chemische Wirkung einer auf einen Körper fallenden Strahlung nur von der Gesamtmenge der wirkenden Strahlung abhängt, aber nicht von der Bestrahlungsintensität; die Existenz einer unteren Wirksamkeitsschwelle der Strahlung wird durch diese Annahme vollkommen ausgeschlossen. Wir setzen uns durch letztere in Widerspruch mit den Ergebnissen zweier Arbeiten von E. Warburg<sup>1)</sup>, durch die ich die Anregung für die vorliegende Arbeit empfang.

Aus den beiden Annahmen folgt, daß die Zahl  $Z$  der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art gegeben ist durch den Ausdruck

$$(1) \quad Z = A \varrho n_1.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $A$  kann nach dem Gesagten nur von der Gastemperatur  $T$  abhängen. Nach dem Vorangehenden gilt die Gleichung auch in dem Falle, daß die Strahlungsdichte  $\varrho$  (bei der Frequenz  $\nu_0$ ) eine andere ist, als zur Temperatur  $T$  des Gases gehört.

Von dem Wiedervereinigungsprozeß nehmen wir an, daß es ein gewöhnlicher Vorgang zweiter Ordnung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sei, daß also die Zahl der pro Volumeneinheit und Zeiteinheit sich bildenden Moleküle erster Art dem Produkt der Konzentrationen  $n_2/V$  und  $n_3/V$  proportional sei, wobei der Proportionalitätskoeffizient nur von der Gastemperatur, aber nicht von der Dichte der vorhandenen Strahlung abhängt (Annahme III). Die Zahl  $Z'$  der sich in der Zeiteinheit bildenden Moleküle erster Art ist also

$$(2) \quad Z' = A' \cdot V \cdot \frac{n_2}{V} \cdot \frac{n_3}{V}.$$

1) E. Warburg, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 9. p. 24. 1908 und 9. p. 21. 1909.

Das von uns betrachtete, aus Strahlung und Gasgemisch bestehende System befindet sich stets im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Zahl  $Z$  der Zerfallsprozesse gleich ist der Zahl  $Z'$  der Vereinigungsprozesse; denn es bleibt in diesem Falle nicht nur die Menge einer jeden Gasart, sondern auch die Menge der vorhandenen Strahlung ungeändert.<sup>1)</sup> Diese Bedingung lautet

$$(3) \quad \frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A}{A'} \varrho,$$

wobei  $A$  und  $A'$  nur von der Temperatur der Gasmischung abhängen. Eine eigentümliche Konsequenz dieser Betrachtung ist die, daß bei gegebener Gastemperatur und beliebig gegebener Strahlungsdichte (d. h. auch Strahlungstemperatur) ein thermodynamisches Gleichgewicht möglich sein soll. Es liegt aber hierin kein Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz, was damit zusammenhängt, daß mit einem Wärmeübergang von der Strahlung zum Gase ein bestimmter chemischer Prozeß zwangsläufig verbunden ist; man kann mit Hilfe des von uns betrachteten Systems kein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren.

## § 2. Thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für das im § 1 betrachtete System.

Ist  $S_s$  die Entropie der im Volumen  $V$  enthaltenen Strahlung,  $S_g$  diejenige des Gasgemisches, so muß für jeden der im vorigen Paragraph gefundenen Gleichgewichtszustände die Bedingung bestehen, daß für jede unendlich kleine virtuelle Änderung der Zustände von Strahlung und Gas die Änderung der Gesamtentropie verschwindet. Die zu betrachtende virtuelle Änderung besteht darin, daß die Energiemenge  $N\varepsilon$  (aus der Umgebung von  $\nu_0$ ) der Strahlung in Energie des Gasgemisches übergeht unter gleichzeitigem Zerfall eines Gasmoleküls (g-Mol) erster Art. Bei einer solchen virtuellen Änderung würde sich die Temperatur des Gemisches um einen nicht zu vernachlässigenden

1) Beim Lesen der Korrektur bemerke ich, daß dieser für das Folgende wesentliche Schluß nur unter der Voraussetzung gilt, daß bei gegebener Gastemperatur  $\varepsilon$  von  $\varrho$  unabhängig ist.

Betrag verändern. Um dies zu vermeiden, denken wir uns in bekannter Weise das Gasgemisch mit einem unendlich großen Wärmereservoir von derselben Temperatur  $T$  in dauernder wärmeleitender Verbindung. Bei der virtuellen Änderung ändert sich dann die Temperatur des Gasgemisches nicht; dagegen ist zu berücksichtigen, daß das Wärmereservoir die Energie  $-(\delta E_s + \delta E_g)$  bei der virtuellen Änderung in Form von Wärme aufnimmt, falls man mit  $E_s$  die Energie der Strahlung, mit  $E_g$  diejenige des Gases bezeichnet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet deshalb

$$(4) \quad \delta S_s + \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} = 0.$$

Wir haben nun die einzelnen Glieder dieser Gleichung zu berechnen. Es ist zunächst für die von uns betrachtete virtuelle Änderung

$$\delta E_s = -N\varepsilon,$$

$$\delta S_s = -\frac{N\varepsilon}{T_s},$$

wenn man mit  $T_s$  die zur Strahlungsdichte  $\varrho$  gehörige Temperatur bezeichnet. Die auf das Gas bezüglichen Variationen berechnen wir nach in der Thermodynamik geläufigen Methoden, wobei wir — was für das Folgende nicht wesentlich ist — die spezifischen Wärmen als von der Temperatur unabhängig behandeln. Man erhält zunächst

$$E_g = \sum n_1 \{c_v T + b_1\},$$

$$S_g = \sum n_1 \left\{ c_v \lg T + c_1 - R \lg \frac{n_1}{V} \right\}.$$

Dabei bedeutet

$c_v$  die Wärmekapazität pro g-Mol bei konstantem Volum,

$b_1$  die Energie pro g-Mol der 1. Gasart bei  $T = 0$ ,

$c_1$  eine Integrationskonstante der Entropie der ersten Gasart.

Aus diesen Gleichungen folgen unmittelbar die folgenden

$$\delta E_g = \sum \delta n_1 \{c_v T + b_1\},$$

$$\delta S_g = \sum \delta n_1 \left\{ c_v \lg T + c_1 - R - R \lg \frac{n_1}{V} \right\},$$

wobei

$$(4a') \quad \delta n_1 = -1, \quad \delta n_2 = +1, \quad \delta n_3 = +1$$

zu setzen ist. Gleichung (4) nimmt vermöge dieser Gleichungen für die Variationen und der Gleichung (3) die Form an

$$(4a) \quad -\frac{N\varepsilon}{RT_0} + \lg \alpha - \lg \left( \frac{A}{A'} \varrho \right) = 0,$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$(4a'') \quad \lg \alpha = \frac{N\varepsilon}{RT} + \frac{1}{R} \sum \delta n_i \left\{ c_{vi} \lg T + c_i - R - c_{vi} - \frac{b_i}{T} \right\}.$$

Die mit  $\alpha$  bezeichnete Größe ist von  $T_0$  unabhängig.

### § 3. Schlußfolgerungen aus der Gleichgewichtsbedingung.

Wir schreiben nun (4a) in der Form

$$(4b) \quad \varrho = \frac{A' \alpha}{A} e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_0}}.$$

Da die Beziehung zwischen  $T_0$  und  $\varrho$  unabhängig sein muß von  $T$ , müssen die Größen  $A' \alpha / A$  und  $\varepsilon$  von  $T$  unabhängig sein. Da diese Größen auch von  $T_0$  unabhängig sind, so sind wir damit zu demjenigen Zusammenhang zwischen  $\varrho$  und  $T_0$  gelangt, der der Wienschen Strahlungsformel entspricht. Wir schließen hieraus:

*Die im § 1 zugrunde gelegten Annahmen über den Verlauf photochemischer Vorgänge sind mit dem empirisch bekannten Gesetze der Wärmestrahlung nur vereinbar, insofern die wirkende Strahlung in den Gültigkeitsbereich des Wienschen Strahlungsgesetzes fällt; in diesem Falle aber ist Wiens Gesetz eine Konsequenz unserer Annahmen.*

Schreiben wir Wiens Strahlungsformel unter Einführung der Planckschen Konstanten in der Form

$$\varrho = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h \nu}{\kappa T_0}},$$

so sehen wir durch Vergleichung mit (4b), daß die Gleichungen

$$(5) \quad \varepsilon = h \nu_0,$$

$$(6) \quad \frac{A' \alpha}{A} = \frac{8 \pi h \nu_0^3}{c^3}$$

erfüllt sein müssen. Als wichtigste Konsequenz folgt also (5), daß ein Gasmolekül, welches unter Absorption von Strahlung von

der Frequenz  $\nu_0$  zerfällt, bei seinem Zerfall (im Mittel) die Strahlungsenergie  $h\nu_0$  absorbiert. Wir haben die einfachste Art der Reaktion vorausgesetzt, hätten aber Gleichung (5) auf demselben Wege wie hier auch für andere unter Lichtabsorption vor sich gehende Gasreaktionen ableiten können. Ebenso liegt es auf der Hand, daß die Beziehung in ähnlicher Weise für verdünnte Lösungen bewiesen werden kann. Sie dürfte wohl allgemein gültig sein.

Wir ersetzen ferner mit Hilfe von (6) in (4a'') die Größe  $\alpha$ , so erhalten wir mit Berücksichtigung von (3), indem wir zur Abkürzung  $\eta_2 \eta_3 / \eta_1 = x$  setzen und Wiens Strahlungsgesetz anwenden

$$\lg x = \frac{N h \nu_0}{R T} - \frac{N h \nu_0}{R T_s} + \frac{1}{R} \sum \delta n_1 \left\{ c_{\nu_1} \lg T + c_1 - (c_{\nu_1} + R) - \frac{b_1}{T} \right\}.$$

Diese Gleichung geht für  $T = T_s$  in die bekannte Gleichung für das Dissoziationsgleichgewicht für Gase über, ein Beweis dafür, daß die vorstehende Theorie mit der thermodynamischen Theorie der Dissoziation nicht in Widerspruch gerät.

Prag, Januar 1912.

(Eingegangen 18. Januar 1912.)



12. *Bemerkung zur Abhandlung  
von L. Mandelstam:*

„Zur Abbesschen Theorie der mikroskopischen  
Bilderzeugung“<sup>1)</sup>;

von O. Lummer u. F. Reiche.

Hr. Mandelstam stellt sich in der genannten Abhandlung die Aufgabe, die Abbildung *selbstleuchtender* Objekte bei künstlicher Abblendung der Apertur des abbildenden Systems zu berechnen. Er führt das Problem zurück auf das analoge Problem bei der Abbildung *nichtselbstleuchtender* Objekte. Diese Beziehung wird hergestellt durch den folgenden, von Mandelstam abgeleiteten, interessanten Satz<sup>2)</sup>: „Wird eine aus diskreten Elementen bestehende Struktur gleichmäßig von verschiedenen Richtungen beleuchtet, und ist der Beleuchtungskegel so weit, daß die Phasenverschiebung zwischen zwei benachbarten Objektpunkten, welche für jede Beleuchtungsrichtung eine andere Größe hat, sehr oft alle möglichen Werte annimmt, so wird diese Struktur wie eine selbstleuchtende abgebildet.“

Als Beispiel wird ein und dasselbe Gittergitter gewählt, das, einmal als Selbstleuchter (glühende Drähte), das andere Mal als Nichtselbstleuchter (von allen Seiten gleich stark beleuchtet), bei künstlicher Abblendung ganz gewisser Art, abgebildet wird. Man weiß, daß bei gegebener Gitterkonstante und einfallender ebener Welle in der hinteren Brennebene des abbildenden Systems die bekannte und leicht berechenbare Beugungserscheinung auftritt. Aus der allgemeinen Theorie der Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte weiß man ferner, daß bei künstlicher Abblendung (in der Brennebene) z. B. der

1) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. 35. p. 881. 1911.

2) L. Mandelstam, l. c. p. 889.

ersten, dritten, fünften, usw. Spektra rechts und links, in der zum Gitter konjugierten (Gauss'schen) Bildebene ein Abbild mit *doppelt* so viel Strichen auftritt, als dem wirklichen Gitter zukommen.

Schließlich ist bekannt, daß bei Richtungsänderung der beleuchtenden ebenen Welle die Fraunhoferschen Beugungsmaxima sich in der Brennebene seitlich verschieben, und zwar so, daß das nullte Beugungsbild stets auf der Verlängerung der einfallenden Wellennormale liegt. Wählt man die Abblendung speziell so, daß *bei allen möglichen Richtungen der einfallenden Wellen* stets nur gradzahlige (0, 2, 4,-) oder nur ungradzahlige (1, 3, 5-)Spektren abgeblendet bleiben, (also jedenfalls die Spalte der Blende schmaler, als die undurchlässigen Stege), dann tritt die doppelte Strichzahl auf, welches auch die Einfallrichtung der ebenen Welle sei, daher auch bei beliebig weitgeöffnetem Beleuchtungskegel. Demnach kann man mit Hilfe des zitierten Mandelstamschen Äquivalentsatzes schließen, daß bei dieser Abblendungsart auch vom selbstleuchtenden Gitter (zum Glühen gebracht) ein Abbild mit *doppelter* Strichzahl auftritt.

Es ist überraschend in wie einfacher Weise hier für gewisse Fälle das Problem gelöst ist: unter Zugrundelegung der Resultate für nichtselbstleuchtende Objekte das Abbild eines Selbstleuchters bei künstlicher Abblendung der Apertur zu bestimmen. Dieses Problem ist nichts anderes, als die Berechnung der Fraunhoferschen Beugungserscheinung, die der künstlichen Blende entspricht.

Die *direkte* Berechnung ist bei gewisser Struktur des leuchtenden Objekts und bei beliebiger Aufsplitterung der Wellenfläche (Art der Blende) immerhin langwierig, ist aber ein altes lange vor Abbe behandeltes Problem (Schwerd).

Mandelstam hat diesem alten Problem ein neues Interesse geweckt, indem er es mit dem analogen Problem bei der Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte verglich.

Wir würden dem nichts hinzuzufügen haben, wenn nicht Mandelstam geschrieben hätte<sup>1)</sup>: „Abbe selbst und die späteren Autoren, z. B. Lummer und Reiche in ihrem kürzlich

1) L. Mandelstam, l. c. p. 884.

erschienenen Buch, scheinen aber angenommen zu haben, daß ein Auftreten *derartiger* falscher Strukturen bei einem Selbstleuchter nicht möglich wäre“.

Da außerdem Hr. Mandelstam der Meinung ist, die in unserem Buche gegebene Theorie der Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte sei die „nicht Abbesche Behandlungsweise“ dieses Problems<sup>1)</sup> so sei es uns gestattet, einige Bemerkungen zur Richtigstellung anzuführen.

Was Hrn. Mandelstams zuletzt genannte Behauptung betrifft, so wiederholen wir, was wir im Vorwort unseres Buches sagten: Die von uns veröffentlichte Theorie ist nichts anderes als die von Abbe in seiner Vorlesung (1887) gegebene Darstellung.

Wenn wir uns bemüht haben der Abbeschen Theorie durch Anwendung des Kirchhoffschen Prinzips eine festere Grundlage zu geben, so haben wir schon durch den Titel des Buches<sup>2)</sup> genügend zum Ausdrucke gebracht, daß *der Weg der Entwicklung der von Abbe selbst gegebene ist*. Eine andere Abbesche Theorie existiert nicht!

In der Tat hat Abbe in dem von uns publizierten Kolleg 1887 die Abbildung der Selbstleuchter und der Nichtselbstleuchter in der einheitlichen Weise gegeben, welche später für einige Spezialfälle Lord Rayleigh<sup>3)</sup> durchführt, die auch Hr. Mandelstam benutzt und die er als die „nicht Abbesche“ bezeichnet.

Zum besseren Verständnis wollen wir in unserer Darlegung etwas weiter ausholen:

Es wird immer das größte Verdienst Abbes bleiben, dem selbstleuchtenden Objekte in der Abbildungstheorie das nichtselbstleuchtende entgegengestellt zu haben; denn es wurde damit ein ganz neues Problem in die Optik eingeführt. Während bis dahin die geometrische Optik von vornherein Selbstleuchter zugrunde legte, und Abbe diese Theorie im Sinne der Wellenoptik bis zur äußersten Konsequenz führte, zeigten sich ihm bei der

1) L. Mandelstam, l. c. p. 885.

2) „Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop von Ernst Abbe“ bearbeitet und herausgegeben von Otto Lummer und Fritz Reiche. Verl. v. Fr. Vieweg & Sohn in Braunschweig 1910. 108 S.

3) Hätte Abbe seine Theorie schon früher publiziert, so hätte sich die Rayleighsche Darstellung erübrigt.

Übertragung dieser Theorie auf die Abbildung mikroskopischer (d. h. durchleuchteter Objekte) krasse Widersprüche mit dem Experiment. Während man gewöhnlich die Abbildungslehre so behandelt, daß man der durch das optische System punktweise abgebildeten Erscheinung die Fraunhofersche Beugungserscheinung der Apertur überlagert, weist Abbe mit Betonung darauf hin, daß das Reale bei dieser Abbildung die *Fraunhofersche Beugungserscheinung selbst*, und der durch ein sphärisch korrigiertes System erzeugte „Bildpunkt“ die Grenze dieser Beugungserscheinung bei genügend großer Apertur ist. Demnach ist in jedem Falle die Abbildung selbstleuchtender diskreter Objektpunkte eine „unähnliche“, selbst wenn die Apertur nicht künstlich in einzelne Abteilungen „aufgesplittert“ wird.

Das Ziel der geometrischen Optik ist aber nicht die Kenntnis der Fraunhoferschen Beugungserscheinung bei beliebig *aufgesplitteter* Wellenfläche, sondern die einem Objektpunkt entsprechende Beugungserscheinung zu einem „Bildpunkt“ zusammenschrumpfen zu lassen, d. h. die Störung der wirklichen punktweisen Abbildung unter die Schwelle herabzudrücken. Dies ist um so mehr der Fall, je größer die Apertur des abbildenden sphärisch korrigierten Systems ist.

Jedem leuchtenden Objektpunkt kommt ein und dieselbe Fraunhofersche Beugungserscheinung zu, deren Zentrum an dem zum Objektpunkt konjugierten Gauss'schen Bildpunkte liegt. Die Intensität an jedem „Aufpunkt“ des Abbildes in der Bildebene ergibt sich also einfach durch die Summation der an diesem Punkte vorhandenen Einzelintensitäten. Überlagern sich die Beugungsphänomene *nicht*, so besteht das Abbild gleichsam aus einem Mosaik der jedem einzelnen Objektpunkt zukommenden durch die Apertur bestimmten Beugungserscheinungen.

Diese Tatsachen sind bekannt; also auch die Tatsache, daß, wenn ich eine gitterartige Blende in den Strahlengang einfüge jedem homogen leuchtenden Objektpunkt eine Reihe äquidistanter „Bildpunkte“ entspricht. Einem einzelnen homogen leuchtenden Gitterstabe (Glühfaden) entspricht also bei Vorhandensein der gitterförmigen Blende ein gitterartiges Abbild äquidistanter Bildlinien; einem Objektgitter aus vielen leuchtenden Gitterstäben (Glühfäden) kann demnach auch ein Abbild mit veränderter Strichzahl entsprechen!

Wie Abbe und wir im Angesichte dieser altbekannten Tatsachen zu dem Glauben hätten kommen sollen, eine falsche Strukturabbildung der Selbstleuchter bei geeigneter Abblendung könne nicht auftreten, ist uns nicht recht ersichtlich.

Unter der Voraussetzung, daß jedes einzelne Element eines *nichtselbstleuchtenden* Objekts analog dem Element eines Selbstleuchters *interferenzfähige Kugelwellen* aussendet, kennt man daher auch die jedem einzelnen *nichtselbstleuchtenden Flächenelement* zukommende Fraunhofersche Beugungserscheinung der Apertur. Überlagern sich diese einzelnen Beugungserscheinungen („Bildpunkte“), so hat man hier nicht wie bei Selbstleuchtern die Intensitäten, sondern die *Schwingungen* zu summieren (da die einzelnen Flächenelemente des durchleuchteten Objekts notwendig kohärent sind) und aus der resultierenden Amplitude durch Quadrierung die Intensität zu bilden. Diese von Mandelstam als die „Rayleighsche Theorie“ an die Spitze gestellte Betrachtungsweise deckt sich mit der Abbeschen, von uns publizierten Lösung des Problems, einen Nichtselbstleuchter abzubilden.

Die Voraussetzung, daß das Flächenelement auch des Nichtselbstleuchters als Ausgangspunkt kohärenter Kugelwellen aufgefaßt werden kann, haben wir in unserem Buche durch Anwendung des Kirchhoffschen Prinzips gestützt. Die Theorie führt dann für die resultierende Schwingung im Aufpunkt zu einem vierfachen Integral<sup>1)</sup>, in dem sich die beiden zuerst auszuführenden Integrationen (über  $\xi, \eta$ ) über die Apertur erstrecken und das entsprechende Fraunhofersche Beugungsbild dieser Apertur für ein Element des nichtselbstleuchtenden Objektes ergeben. Die beiden anderen Integrationen ( $X, Y$ ) tragen der Ausdehnung des Objektes Rechnung. Die allgemeine Berechnung dieses vierfachen Integrals ist bei beliebigem Objekte schwer durchführbar. Es ist daher ein Verdienst Abbes, erkannt zu haben, daß durch die Vertauschung der Reihenfolge der Integrationen die Entstehungsweise des Abbildes mit einem Schlage eine neue, anschauliche und äußerst fruchtbare Grundlage gewinnt; führt man jetzt zuerst die *Integration über das Objekt aus, so erhält man damit das Abbild der Lichtquelle*

1) Formel (68) unseres Buches p. 87.

die das Objekt beleuchtet; dieses Abbild liegt in der zur Lichtquelle konjugierten Ebene (primäre Abbildung).

Hat das nichtselbstleuchtende Objekt eine Gitterstruktur, so besteht das primäre Abbild aus den Fraunhoferschen Gitterspektren. Kennt man dieses primäre Abbild, so kann man von Objekt, Lichtquelle und abbildendem System abstrahieren und gewinnt durch die zweite Integration die Interferenzwirkung des primären Abbildes in den Aufpunkten der zum Objekt konjugierten Bildebene (sekundäre Abbildung).

Es scheint, als ob Mandelstam die Berechnung des vierfachen Integrals nur in dieser Reihenfolge für die wirkliche Abbesche Theorie hält. In Wahrheit ist diese Darstellung nur eine von Abbe selbst herrührende Umdeutung seiner eigenen, von Hrn. Mandelstam als „nicht Abbesche“ bezeichneten Theorie. Erst durch diese Umkehrung der Integrationsfolge sind die aus der Abbeschen Theorie folgenden allgemeinen Sätze über Ähnlichkeit und Unähnlichkeit bei der Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte physikalisch anschaulich und plastisch formulierbar geworden.

Auch gestattet diese Umkehrung eine leicht übersehbare populäre Darstellung einiger Hauptfolgerungen der Abbeschen Abbildungstheorie zu geben und den Einfluß der schiefen Beleuchtung sowie die Leistungsgrenze des Mikroskopes in elementarer Weise zu entwickeln. Vor Erscheinen unseres Buches war nur diese Darstellung als die „Abbesche Lehre“ bekannt, und so hat sich wohl der Glaube eingebürgert, dieser eine Weg der Berechnung sei der erschöpfende Inhalt der Abbeschen Theorie.

Das Lesen des Vorwortes unseres Buches sollte unseres Erachtens genügt haben, sich von der Unrichtigkeit dieses Glaubens zu überzeugen.

Es bleibt uns noch übrig zu erwähnen, daß auch wir in den §§ 20—22 die Abbildung eines Selbstleuchtlers und eines Nichtselbstleuchtlers von gleicher Struktur verglichen und die Rechnung in beiden Fällen nach derselben auch von Hrn. Mandelstam angewendeten Methode durchgeführt haben.

Breslau und Berlin, Weihnachten 1911.

(Eingegangen 15. Januar 1912.)

13. Zu P. Zeeman,  
*Considerations concerning light radiation usw.*<sup>1)</sup>;  
 von J. Koenigsberger u. K. Kilchling.

Die interessanten theoretischen Ausführungen von P. Zeeman über den gleichzeitigen Einfluß von elektrischen und magnetischen Kräften auf die Lichtemission veranlassen uns, einige Versuche über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lichtemission mitzuteilen, die alle nicht den gesuchten Effekt ergeben haben, die aber Grenzwerte für einen etwa vorhandenen Effekt festlegen und daher vielleicht andern Beobachtern eine Wiederholung derselben Versuche ersparen können.

Aus einem sehr klaren Kristall von Xenotim (Gotthard, Lucendro) wurde eine Platte senkrecht zur Achse 2 mm dick geschnitten. Die Platte verhielt sich zwischen gekreuzten Nicols isotrop. Sie wurde in einen 2 mm dicken Glasrahmen mit Kanadabalsam eingekittet und das Ganze zwischen zwei abgerundete Messingplatten gekittet, deren Zuleitungen in dickflüssiges Paraffinöl tauchten. Der Plattenabstand des Kondensators betrug 0,35 cm und die Potentialdifferenz konnte auf 34000 Volt getrieben werden, so daß die Feldstärke rund 100000 Volt pro Zentimeter oder 300 E.-S. betrug. Wir wählten dann die Linie 5222 Å.-E., für die der Zeemaneffekt nach den Untersuchungen von J. Becquerel anormal groß ist und unter bestimmten Bedingungen den Abstand der *D*-Linien übertrifft. Außerdem wurden noch andere Linien untersucht.

Zur Zerlegung des Lichtes wurde ein Plangitter von Rowland im Spektralapparat verwandt; die Feinheit der Absorptionslinie bei der Temperatur von 20° war so, daß eine Verschiebung von  $\frac{1}{25}$  des Abstandes der *D*-Linien an der Skala des Okulars nachweisbar gewesen wäre. Sie war aber nicht vorhanden.

Ferner wurde dicht vor den Spalt eine Glimmerplatte geklebt, die für die betreffende Stelle des Spektrums  $\lambda/4$  entsprach

1) P. Zeeman, (Koninklijke Akademie van Wetenschappen Amsterdam, 25. Juni 1911).



und in das Kollimatorrohr ein Nicol eingeschoben, so daß die Schwingung parallel bzw. die senkrecht zum elektrischen Felde der unteren bzw. oberen Hälfte des Gesichtsfeldes entsprach. Die beiden Hälften grenzten in scharfer Trennungslinie aneinander. Eine Verschiebung von Absorptionslinien von mehr als  $\frac{1}{50}$  Abstand der *D*-Linien oder ein Intensitätsunterschied in der Absorption von mehr als 5 Proz. war nicht vorhanden. Ebensowenig konnte, wenn vor das Feld ein Nicol gekreuzt zu dem im Kollimatorrohr und unter  $45^\circ$  gegen das Feld gestellt wurde, eine Aufhellung im elektrischen Felde beobachtet werden.<sup>1)</sup>

Wir haben uns dann die Frage vorgelegt, ob nicht die elektrische Doppelbrechung auf einer Drehung der Moleküle beruht, wie das nach den Untersuchungen von A. Cotton<sup>2)</sup> und H. Mouton für die magnetische Doppelbrechung sehr wahrscheinlich gemacht worden ist.

Dann wäre, wie man leicht sieht, in einer gefärbten Flüssigkeit ein Pleochroismus im elektrischen Felde zu erwarten. Ein Öl, das relativ sehr hohe elektrische Felder, nämlich 27000 Volt pro 1 cm aushält, ist Rizinusöl. In diesem wurde eine rote sogenannte Fettfarbe von E. Merck in Darmstadt gelöst. Mit Savartplatte, Nicol und Fernrohr hätte sich ein Pleochroismus von 0,5 Proz. wahrnehmen lassen. Dieser war nicht vorhanden. Wir beabsichtigen noch an Nitrobenzol im Wechselfeld im Ultraviolett mit Savartplatte photographische Beobachtungen durchzuführen, da diese Substanz wegen ihrer hohen elektrischen Doppelbrechung vielleicht am günstigsten ist. Es sei noch kurz erwähnt, daß der Versuch gemacht wurde, leuchtende Kanalstrahlen in ein starkes longitudinales elektrisches Feld zu bringen und senkrecht zum Feld zu beobachten. Dies scheiterte aber daran, daß mit der Lichtemission Ionisation des ruhenden Gases untrennbar verbunden zu sein scheint, und es nicht möglich ist, den einen der beiden Faktoren stark zu machen, ohne den anderen zu schwächen.

1) W. Voigt erwähnt in seinem Buch „Magneto- und Elektrooptik“ im Göttinger Institut an Tysonit angestellte Versuche zum Nachweis anormaler elektrischer Doppelbrechung in der Nähe der Absorptionsstreifen (p. 381. Leipzig 1908).

2) Vgl. A. Cotton, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 770. 1911.

(Eingegangen 29. Januar 1912.)



14. *Über die innere latente Verdampfungswärme;  
von A. Brandt.*

Die Gleichung von Clapeyron für gesättigte Dämpfe:

$$\frac{r}{u} = A T \frac{dp}{dt}$$

hat ein Gegenstück in der Gleichung:

$$\frac{q}{p} = - A T \frac{du}{dt},$$

die jedoch nur eine Näherungsgleichung ist.<sup>1)</sup> Sie kann aus der Gleichung von Clapeyron wie folgt abgeleitet werden:

$$q = r - A p u = A T u \frac{dp}{dt} - A p u.$$

Da nun:

$$\frac{d}{dt}(p u) = p \frac{du}{dt} + u \frac{dp}{dt},$$

so folgt:

$$q = A T \frac{d}{dt}(p u) - A T p \frac{du}{dt} - A p u.$$

Solange für Dampf die Gasgesetze anwendbar sind, kann annähernd gesetzt werden:

$$p u = R T; \quad \frac{d}{dt}(p u) = R = \frac{p u}{T}$$

und daher:

$$q = - A T p \frac{du}{dt}.$$

Z. B. für Wasserdampf bei dem Druck  $p = 10000$  kg pro

1) In beiden Gleichungen ist  $r$  die gesamte latente Wärme,  $q$  die innere latente Wärme,  $u$  die Differenz der spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit,  $p$  der Dampfdruck,  $T$  die absolute Temperatur und  $A = \frac{1}{425}$ .

Quadratmeter und  $t = 99,088^\circ$  ist die innere latente Wärme  $\rho = 497,021$  <sup>1)</sup> und

$$\frac{q}{Ap} = 21,123.$$

Für  $t_1 = 96,187$  ist  $u_1 = 1,8789$  und für  $t_2 = 101,758$  ist  $u_2 = 1,5552$ ; also:

$$\frac{du}{dt} = \frac{u_2 - u_1}{t_2 - t_1} = -0,58.$$

Da  $T = 273 + 99,088 = 372,088^\circ$ , so ist genügend übereinstimmend:

$$-T \frac{du}{dt} = 21,58.$$

Bei höheren Drucken ist die Übereinstimmung viel geringer. Z. B. bei  $p = 90000$  kg pro Quadratmeter ist:

$$\frac{q}{Ap} = 2,07 \quad \text{und} \quad -T \frac{du}{dt} = 2,14.$$

St. Petersburg, den 5. Februar 1912.

1) G. Zeuner, Technische Thermodynamik 2. 1901, Tab. 12.

(Eingegangen 26. Februar 1912.)

me

ist

in-

er.